



Universitat Jaume I de Castellón

**Escuela Superior de Tecnología y Ciencias Experimentales
Departamento de Sistemas Industriales y Diseño**

**Desarrollo y optimización de recubrimientos de aleación
MCrAlY con dispersión de cargas cerámicas obtenidos por
proyección térmica sostenible para aplicaciones de
resistencia a oxidación a altas temperaturas.**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Jorge Bellés Segarra

Dirigida por:

Dr. D. Kudama A. Habib

Dr. D. Carlos Vila Pastor

Castellón, julio de 2016





Universitat Jaume I de Castellón

**Escola Superior de Tecnologia i Ciències Experimentals
Departament de Sistemes Industrials i Disseny**

**Desenvolupament i optimització de recobriments d'aliatge
MCrAlY amb dispersió de càrregues ceràmiques obtinguts
per projecció tèrmica sostenible per aplicacions de
resistència a oxidació a altes temperatures.**

TESI DOCTORAL

Presentada per:

Jorge Bellés Segarra

Dirigida per:

Dr. D. Kudama A. Habib

Dr. D. Carlos Vila Pastor

Castelló, juliol de 2016





Universitat Jaume I de Castellón

**School of Technology and Experimental Sciences
Department of Industrial Systems and Design**

Development and optimization of MCrAlY alloy coatings with ceramic fillers dispersion obtained by sustainable thermal spray at high temperatures oxidation resistance applications.

DOCTORAL THESIS

Author:

Jorge Bellés Segarra

Supervised by:

Dr. D. Kudama A. Habib

Dr. D. Carlos Vila Pastor

Castelló, july 2016





Dedico esta tesis doctoral a mis padres,

*a Silvia, y a todas las personas
que me han apoyado y han aportado
sus conocimientos en este trabajo,
fruto de la “tenacidad” y la constancia*

*“Después de escalar una montaña muy alta,
descubrimos que hay muchas otras montañas por escalar”*

Nelson Mandela





AGRADECIMIENTOS

“Se una persona è persistente, anche se difficile da capire, sarà intelligente; e anche se è debole, diventerà più forte”. Con esta cita de Leonardo da Vinci, quiero reflejar la importancia que ha tenido la perseverancia y la “tenacidad”, a lo largo de la realización de esta tesis doctoral.

Desde el inicio de esta “carrera de fondo”, he tenido la suerte de contar con personas capaces de compartir conmigo sus conocimientos, aportando ideas, propuestas, soluciones a problemas, sabios consejos, dando ánimo constantemente... A lo largo del “recorrido” he aprendido sobre ciencia y tecnología de los materiales, procesos de fabricación, diseño de instalaciones y sistemas industriales, estructuras, mantenimiento de vehículos, metodología de la investigación, gestión de proyectos, sostenibilidad... Además, fruto del trabajo en equipo y la cooperación, he adquirido experiencia, nuevos retos, más ilusión, a la vez que he fortalecido las virtudes como: fortaleza, prudencia, justicia y templanza, que han ayudado a llegar satisfactoriamente a la “meta”. Por todo lo anterior expuesto, quiero expresar mi sincero agradecimiento a:

Kudama A. Habib, Carlos Vila Pastor, Juan José Saura Barreda, José Evan Chirivella y María, Manuel José Llansola Portolés, Daniel Sánchez García-Vacas, Alberto Escrig, Alejandra Brea Calatayud, José Ortega Herreros y Raquel Oliver Valls (técnicos de laboratorio), Gabriel Peris Pérez y J. Javier Gómez Serrano (técnicos del laboratorio del Servicio Central de Instrumentación Científica), miembros del Grupo de Investigación del Área de Ciencia de los Materiales (Iván Cervera González), Ángel Andreu y Jaume Villa (Ecoenergies Barcelona), Xavier Saus (Pasch), Luis Moyano Olmos (Navantia, grupo SEPI), Maria Sierra (ITP), Jesús Navarro (responsable de Producción Externa de Gutmar S.A.), Julián Miralles Caballero (director Escuela de Motociclismo y Mir Racing), compañeros/as del Instituto Politécnico de Castellón y de l’Institut Montsià d’Amposta, Pere Adan Chavarria, Joan López Viladrich, Emili Bonet, Alfredo Fuertes Marín (responsable del Cefire Específico de FP y Asesoría de Transporte y Mantenimiento de Vehículos), Vicente Haro y Vicente Benito (profesores de mecánica de competición IES Chestre), Vicente Esteve Cano (Dep. de Química Inorgànica i Orgànica)...

De igual modo, muestro mi agradecimiento a todos aquellos familiares, amigos/as y compañeros/as que, con su paciencia y apoyo, han contribuido día a día a la realización de esta Tesis Doctoral.



RESUMEN

Las condiciones de trabajo de los componentes en diferentes sectores industriales son cada vez más exigentes, debiéndose alargar la vida útil de los mismos, sin perder de vista la relevancia que se asigna a la mejora de la seguridad y fiabilidad. Para ello, es necesario utilizar materiales que, no sólo posean elevada resistencia mecánica, sino que además sean resistentes a oxidación a alta temperatura, de forma que sean capaces de mantener sus propiedades sin que se produzca su degradación, durante un tiempo suficientemente largo. También, cabe remarcar la problemática medioambiental asociada a la fabricación de estos componentes industriales.

Por tanto, se hace necesario encontrar recubrimientos alternativos que puedan reducir el coste y evitar una disminución súbita de su resistencia debido a la pérdida de material provocada por la oxidación a altas temperaturas. Esto supone un importante ahorro económico en costes directos de materiales, en reducción de tiempos de mantenimiento o reconstrucción, así como un incremento en el rendimiento de estos mismos procesos, haciéndolos más sostenibles.

Con el fin de mejorar los materiales actualmente utilizados en numerosos procesos industriales, sometidos a condiciones de altas temperaturas, se ha elaborado la presente tesis doctoral, en la cual se han planteado los siguientes objetivos:

- Contribuir a la mejora de la resistencia a la oxidación a alta temperatura de componentes de aplicación en el sector industrial y energético mediante la optimización de recubrimientos aplicados por proyección térmica oxyfuel (OF) y estudiar y mejorar su sostenibilidad, alargando la vida útil de dichos componentes.
- Desarrollar nuevos recubrimientos a partir de NiCrAlY, CoNiCrAlY y CoNiCrAlYTaN mediante adición en diferentes proporciones de cargas cerámicas de Al_2O_3 y ZrO_2 dispersas en la matriz y evaluar los fenómenos físico-químicos que intervienen en la degradación de estos recubrimientos y su evolución en función del tiempo exposición y de la temperatura de tratamiento.
- Contribuir a establecer los pilares para el control de la sostenibilidad de los procesos de proyección térmica industrializados.

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre los recubrimientos obtenidos en esta tesis, se han realizado ensayos isoterms mediante análisis termogravimétrico (TGA). Después, los recubrimientos se han caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX), para identificar las fases formadas durante los procesos de proyección térmica, tratamientos térmicos y oxidación en TGA, así como mediante microscopia electrónica de barrido con microanálisis (MEB-EDX), para el estudio de la microestructura en sección transversal, análisis de mapas de los elementos, prestando especial atención a la posible formación de grietas y a la posible delaminación del recubrimiento. Finalmente los recubrimientos que experimentaron mayor resistencia a la oxidación fueron ensayados a corrosión en una planta de biomasa en condiciones reales de trabajo durante 94 horas.





ABSTRACT

Components working condition in different industrial sectors are becoming more demanding, so it is necessary to extend the life of them improving the safety and their reliability. Therefore, it is necessary to use materials with high mechanical strength; furthermore, they have to resist high temperature oxidation so that they are able to maintain their properties without wearing off for a long time. Also, we highlight the environmental problems associated with the manufacture of these industrial components.

Therefore, we need to find alternative coatings that can reduce the cost and avoid a sudden resistance decrease due to the material loss caused by high temperature oxidation. This is a significant saving in direct cost of materials, reducing maintenance times or reconstruction, as well as it is an increase in performance of these same processes, making them more sustainable.

Aiming at the improvement of materials currently used in many industrial processes under high temperature conditions, this thesis has been developed with the following objectives:

- Contributing to the improvement of high temperature oxidation resistance of components in the industrial and energy sectors applications by optimizing coatings applied by oxyfuel thermal spray (OF) and studying and improving their sustainability, extending the useful life of those components.
- Developing new coatings from NiCrAlY, CoNiCrAlY and CoNiCrAlYTaN by addition of different proportions of Al₂O₃ and ZrO₂ ceramic loads, dispersed in the matrix and evaluating the physico-chemical phenomena involved in the degradation of these coatings and their evolution with time exposure and treatment temperature.
- Helping to establish the pillars for controlling the sustainability of thermal spraying industrial processes.

In order to study the effect of temperature on the coatings obtained in this thesis, we carried out laboratory tests using isothermal thermogravimetric analysis (TGA). After this, the coatings were characterized by X-ray diffraction (XRD) to identify the phases formed during the thermal spray processes, thermal treatments and oxidation in TGA and also by scanning electron microscopy microanalysis (SEM-EDX) to study the cross section microstructure, mappings analysis, with particular attention to the possible crack formation and/or possible coating delamination. Finally, coatings tested which showed greater oxidation corrosion resistance were tested in a biomass plant in real working conditions for 94 hours.



RESUM

Les condicions de treball dels components en diferents sectors industrials són cada vegada més exigents, fins ser necessari allargar la vida útil dels mateixos, sense perdre de vista la rellevància que s'assigna a la millora de la seguretat i fiabilitat. Per a això, cal utilitzar materials que, no només posseeixin elevada resistència mecànica, sinó que a més siguin resistents a oxidació a alta temperatura, de manera que siguin capaços de mantenir les seves propietats sense que es produeixi la seva degradació, durant un temps prou llarg. També, cal remarcar la problemàtica mediambiental associada a la fabricació d'aquests components industrials.

Per tant, es fa necessari trobar recobriments alternatius que puguin reduir el cost i evitar una disminució sobtada de la seva resistència a causa de la pèrdua de material provocada per l'oxidació a altes temperatures. Això suposa un important estalvi econòmic en costos directes de materials, en reducció de temps de manteniment o reconstrucció, així com un increment en el rendiment d'aquests mateixos processos, fent-los més sostenibles.

Per tal de millorar els materials actualment utilitzats en nombrosos processos industrials, sotmesos a condicions d'altres temperatures, s'ha elaborat la present tesi doctoral, en la qual s'han plantejat els següents objectius:

- Contribuir a la millora de la resistència a l'oxidació a alta temperatura de components d'aplicació en el sector industrial i energètic mitjançant l'optimització de recobriments aplicats per projecció tèrmica Oxyfuel (OF) i estudiar i millorar la seva sostenibilitat, allargant la vida útil d'aquests components.
- Desenvolupar nous recobriments a partir de NiCrAlY, CoNiCrAlY i CoNiCrAlYTaN mitjançant addició en diferents proporcions de càrregues ceràmiques de Al_2O_3 i ZrO_2 disperses en la matriu i avaluar els fenòmens fisicoquímics que intervenen en la degradació d'aquests recobriments i la seva evolució en funció del temps exposició i de la temperatura de tractament.
- Contribuir a establir els pilars per al control de la sostenibilitat dels processos de projecció tèrmica industrialitzats.

Per estudiar l'efecte de la temperatura sobre els recobriments obtinguts en aquesta tesi, s'han realitzat assajos isoterms mitjançant anàlisi termogravimètrica (TGA). Després, els recobriments s'han caracteritzat mitjançant difracció de raigs X (DRX), per identificar les fases formades durant els processos de projecció tèrmica, tractaments tèrmics i oxidació en TGA, així com mitjançant microscòpia electrònica de rastreig amb microanàlisi (MER-EDX), per a l'estudi de la microestructura en secció transversal, anàlisi de mapes dels elements, prestant especial atenció a la possible formació d'esquerdes i a la possible delaminació del recobriment. Finalment els recobriments que van experimentar major resistència a l'oxidació van ser assajats a corrosió en una planta de biomassa en condicions reals de treball durant 94 hores.



ÍNDICE

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	1
1. 1 ANTECEDENTES	1
1. 2 JUSTIFICACIÓN	7
1. 3 OBJETIVOS	9
 Capítulo 2 ESTADO DEL ARTE	 11
2. 1. FUNDAMENTOS DE LA OXIDACIÓN	11
2.1.1. FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS	12
2.1.2. CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN	14
2.1.2.1. Oxidación lineal	17
2.1.2.2. Oxidación logarítmica	18
2.1.2.3. Oxidación parabólica	19
2. 2. OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS	20
2.2.1. OXIDACIÓN DE METALES PUROS	21
2.2.1.1. Oxidación del hierro	21
2.2.1.2. Oxidación del níquel	22
2.2.1.3. Oxidación del cromo	24
2.2.1.4. Oxidación del Aluminio	25
2.2.1.5. Oxidación del Cobalto	27
2.2.1.6. Oxidación del Circonio	28
2.2.2. OXIDACIÓN DE ALEACIONES	31
2.2.2.1. Oxidación de aleaciones Pt-Ni	33
2.2.2.2. Oxidación de aleaciones base níquel, hierro y cobalto	33
2.2.2.3. Oxidación de aleaciones Ni-Cr	33
2.2.2.4. Oxidación de aleaciones Fe-Cr	34
2.2.2.5. Oxidación de aleaciones Co-Cr	35
2.2.2.6. Oxidación de aleaciones MCrAlY	36
2. 3. MATERIALES RESISTENTES A ALTAS TEMPERATURAS	38
2.3.1. FUNDICIÓN Y ACEROS	40
2.3.1.1. Fundiciones	40



2.3.1.2. Acero al carbono.....	41
2.3.1.3. Aceros al Molibdeno	42
2.3.1.4. Aceros al Cr-Mo	42
2.3.2. ACEROS INOXIDABLES.....	42
2.3.3. ALEACIONES BASE Ni, Fe-Ni y Co.....	43
2.3.4. MATERIALES REFRACTARIOS NO METÁLICOS	45
2.3.5. METALES REFRACTARIOS.....	46
2.3.5.1. Niobio	46
2.3.5.2. Tántalo.....	46
2.3.5.3. Renio	46
2.3.5.4. Molibdeno	47
2.3.5.5. Tungsteno.....	47
2.3.5.6. Circonio	47
2.3.6. CERMETS.....	48
2.3.7. CONSIDERACIONES SOBRE EL COSTE DE LOS MATERIALES	49
2. 4. RECUBRIMIENTOS RESISTENTES A ALTAS TEMPERATURAS.....	50
2.4.1. TIPOS DE RECUBRIMIENTOS RESISTENTES A ALTAS TEMPERATURAS.....	50
2.4.1.1. ALEACIONES Ni-Cr.....	50
2.4.1.2. Aleaciones base hierro.....	50
2.4.1.3. Aleaciones base Ni y Co (MCrAlY).....	51
2.4.2. APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS RESISTENTES A ALTA T ^a	53
2.4.3. RECUBRIMIENTOS POR DIFUSIÓN.....	55
2.4.3.1. Difusión de aluminio.....	55
2.4.3.2. Difusión de cromo	56
2.4.3.3. Difusión del sílice	57
2.4.4. RECUBRIMIENTOS POR SUPERPOSICIÓN	57
2.4.4.1. Deposición física de vapor (PVD)	57
2.4.4.2. Proyección térmica	59
2.4.4.3. Barreras Térmicas (TBCs)	59
2. 5. EL PROCESO DE PROYECCIÓN TÉRMICA.....	61
2.5.1. FUNDAMENTOS DEL PROCESO	61
2.5.1.1. Definición	61
2.5.1.2. Antecedentes históricos.....	62
2.5.1.3. Descripción del proceso.....	63
2.5.1.3.a. Deposición de las partículas.....	63
2.5.1.3.b. Formación del recubrimiento	66
2.5.1.3.c. Adherencia al sustrato	66



2.5.2. CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE PROYECCIÓN TÉRMICA.....	68
2.5.3. TÉCNICAS DE PROYECCIÓN TÉRMICA.....	69
2.5.3.1. Proyección térmica por plasma	72
2.5.3.1.a. Proyección térmica por plasma atmosférico	72
2.5.3.1.b. Proyección térmica por plasma en vacío	74
2.5.3.2. Proyección térmica por arco eléctrico	75
2.5.3.3. Procesos de proyección por llama	77
2.5.3.3.a. Proyección por llama utilizando polvo.....	77
2.5.3.3.b. Proyección térmica por llama utilizando hilo o varilla	79
2.5.3.3.c. Oxifuel de alta velocidad (HVOF).....	79
2.5.3.3.d. Proyección térmica por detonación (D-gun).....	82
2.5.3.4. Proyección Térmica Fría de Alta Velocidad (Cold Spray).....	83
2.5.4. MATERIALES DE PROYECCIÓN TÉRMICA	85
2. 6. APLICACIONES INDUSTRIALES.....	86
2.6.1. INTRODUCCIÓN	86
2.6.2. TRATAMIENTO DE LA BIOMASA	91
2.6.3. TURBINA DE GAS	93
2.6.3.1. Generación de energía	94
2.6.3.2. Motores de avión	102
2. 7. SOSTENIBILIDAD DE PROCESOS DE PROYECCIÓN TÉRMICA	105
2.7.1. PRINCIPIOS DE SOSTENIBILIDAD INDUSTRIAL.....	106
2.7.2. SOSTENIBILIDAD EN FABRICACIÓN.....	108
2.7.3. SOSTENIBILIDAD DE PROYECCIÓN TÉRMICA	109
 Capítulo 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	113
3. 1. INTRODUCCIÓN.....	113
3. 2. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	113
3. 3. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS	115
3.3.1. ACERO F-1110	115
3.3.2. RECUBRIMIENTOS.....	116
3.3.2.1. NiCrAlY	116
3.3.2.2. CoNiCrAlY	117
3.3.2.3. CoNiCrAlYTaN	117
3.3.3. MATERIAL DE REFUERZO	118
3.3.3.1. Alúmina (Al ₂ O ₃)	118
3.3.3.2. Zirconia (ZrO ₂)	119



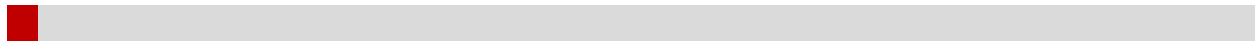
3. 4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	121
3.4.1. CORTE.....	121
3.4.2. GRANALLADO.....	122
3.4.3. LIMPIEZA Y DESENGRASE.....	124
3.4.4. MEZCLADO DE POLVOS.....	125
3. 5. PROYECCIÓN TÉRMICA.....	126
3.5.1. INSTALACIONES PARA LA PROYECCIÓN TÉRMICA DE OXYFUEL.....	126
3.5.2. PISTOLA DE PROYECCIÓN TÉRMICA.....	128
3.5.3. EL PORTAMUESTRAS.....	129
3.5.4. DESBASTE Y PULIDO.....	129
3. 6. TRATAMIENTO TÉRMICO.....	131
3. 7. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	133
3.7.1. TERMOBALANZA.....	134
3.7.2. RECIRCULADOR DE REFRIGERACIÓN.....	137
3.7.3. SISTEMA DE CONTROL Y REPRESENTACIÓN DE RESULTADOS.....	138
3. 8. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	139
3.8.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX).....	139
3.8.2. MICROSCOPIA ÓPTICA.....	140
3.8.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	141
3.8.3.1. Preparación de las muestras para microscopia electrónica.....	141
3.8.3.2. Microscopios electrónicos de barrido.....	143
3. 9. APLICACIONES A LOS PROCESOS DE TRATAMIENTO DE LA BIOMASA.....	146
3.9.1. CENTRAL DE BIOMASA DE LA ZONA FRANCA DE BARCELONA.....	146
3.9.2. PROCESO EXPERIMENTAL APLICADO EN LA PLANTA DE BIOMASA.....	150
3. 10. ANÁLISIS DE LA SOSTENIBILIDAD DE LA PROYECCIÓN TÉRMICA.....	154
3.10.1. ANÁLISIS PREVIO.....	154
3.10.2. PROPUESTA DE MODELO DE SOSTENIBILIDAD.....	155
 Capítulo 4 RESULTADOS	 161
4. 1. EVOLUCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS A ALTA TEMPERATURA.....	161
4. 2. RESULTADOS DE OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA.....	162
4. 3. ACERO F-1110.....	163
4.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	163
4. 4. RECUBRIMIENTOS NiCrAlY	164
4.4.1. RECUBRIMIENTO NiCrAlY.....	164



4.4.1.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	164
4.4.1.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	165
4.4.1.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	167
4.4.1.3.a. Estudio micrográfico de las fases	167
4.4.1.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping).....	169
4.4.2. RECUBRIMIENTO 60% NiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃	172
4.4.2.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	172
4.4.2.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	173
4.4.2.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	174
4.4.2.3.a. Estudio micrográfico de las fases	174
4.4.2.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping).....	178
4.4.3. RECUBRIMIENTO 60% NiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂	181
4.4.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	181
4.4.3.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	182
4.4.3.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	183
4.4.3.3.a. Estudio micrográfico de las fases	183
4.4.3.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping).....	185
4.4.4. RECUBRIMIENTO 60% NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂	188
4.4.4.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	188
4.4.4.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	189
4.4.4.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	190
4.4.4.3.a. Estudio micrográfico de las fases	190
4.4.4.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping).....	193
4.4.5. RECUBRIMIENTO 60% NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂	197
4.4.5.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	197
4.4.5.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	198
4.4.5.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE	199
4.4.5.3.a. Estudio micrográfico de las fases	199
4.4.5.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping).....	201
4.4.6. RECUBRIMIENTO 60% NiCrAlY + 40% ZrO ₂	205
4.4.6.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	205
4.4.6.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	206
4.4.6.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	207
4.4.6.3.a. Estudio micrográfico de las fases	207
4.4.6.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping).....	210
4.4.7. COMPARATIVA COMPORTAMIENTO RECUBRIMIENTOS NiCrAlY A OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS	213
4.4.7.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	213



4.4.7.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	214
4. 5. RECUBRIMIENTOS CoNiCrAlY	215
4.5.1. RECUBRIMIENTO CoNiCrAlY	215
4.5.1.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	215
4.5.1.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	216
4.5.1.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	217
4.5.1.3.a. Estudio micrográfico de las fases	217
4.5.1.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)	220
4.5.2. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃	224
4.5.2.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	224
4.5.2.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	225
4.5.2.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	226
4.5.2.3.a. Estudio micrográfico de las fases	226
4.5.2.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)	228
4.5.3. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂	231
4.5.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	231
4.5.3.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	232
4.5.3.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	233
4.5.3.3.a. Estudio micrográfico de las fases	233
4.5.3.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)	235
4.5.4. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂	239
4.5.4.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	239
4.5.4.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	240
4.5.4.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	241
4.5.4.3.a. Estudio micrográfico de las fases	241
4.5.4.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)	242
4.5.5. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂	245
4.5.5.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	245
4.5.5.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	246
4.5.5.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	247
4.5.5.3.a. Análisis de la sección transversal	247
4.5.5.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)	250
4.5.6. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO ₂	253
4.5.6.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	253
4.5.6.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	254
4.5.6.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	255
4.5.6.3.a. Estudio micrográfico de las fases	255



4.5.6.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)	257
4.5.7. COMPARATIVA COMPORTAMIENTO RECUBRIMIENTOS CoNiCrAlY A OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS	260
4.5.7.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	260
4.5.7.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	261
4. 6. RECUBRIMIENTOS CoNiCrAlYTa	262
4.6.1. RECUBRIMIENTO CoNiCrAlYTa	262
4.6.1.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	262
4.6.1.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	263
4.6.1.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	264
4.6.1.3.a. Estudio micrográfico de las fases	264
4.6.1.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)	267
4.6.2. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlYTa + 40% Al ₂ O ₃	270
4.6.2.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	270
4.6.2.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	271
4.6.2.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	272
4.6.2.3.a. Estudio micrográfico de las fases	272
4.6.2.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)	275
4.6.3. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlYTa + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂	276
4.6.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	276
4.6.3.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	277
4.6.3.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	278
4.6.3.3.a. Estudio micrográfico de las fases	278
4.6.3.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)	280
4.6.4. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlYTa + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂	283
4.6.4.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	283
4.6.4.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	284
4.6.4.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	285
4.6.4.3.a. Estudio micrográfico de las fases	285
4.6.4.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)	288
4.6.5. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlYTa + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂	290
4.6.5.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	290
4.6.5.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	291
4.6.5.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	292
4.6.5.3.a. Estudio micrográfico de las fases	292
4.6.6. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlYTa + 40% ZrO ₂	295
4.6.6.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	295



4.6.6.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	296
4.6.6.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	297
4.6.6.3.a. Estudio micrográfico de las fases	297
4.6.6.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)	300
4.6.7. COMPARATIVA COMPORTAMIENTO RECUBRIMIENTOS CoNiCrAlYTa A OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS	302
4.6.7.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	302
4.6.7.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	303
4. 7. COMPARATIVA COMPORTAMIENTO RECUBRIMIENTOS NiCrAlY, CoNiCrAlY Y CoNiCrAlYTa A OXIDACIÓN A 900 °C	304
4. 8. ANÁLISIS DE LAS PRESTACIONES DE USO DE PIEZAS RECUBIERTAS EN PROCESOS DE TRATAMIENTO DE LA BIOMASA	306
4.8.1. ANÁLISIS DE LA CINÉTICA DE LA CORROSIÓN.....	306
4.8.2. RECUBRIMIENTO 60% NiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃	307
4.8.2.1. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	307
4.8.2.1.a. Estudio micrográfico de las fases	307
4.8.2.1.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)	310
4.8.3. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂	312
4.8.3.1. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	312
4.8.3.1.a. Estudio micrográfico de las fases	312
4.8.3.1.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)	316
4. 9. PROPUESTA DE INDICADORES DE SOSTENIBILIDAD DE LA PROYECCIÓN TÉRMICA	318
4.9.1. INDICADORES DE MATERIALES	319
4.9.2. INDICADORES DE PRODUCTO	320
4.9.3. INDICADORES DE PROCESO	321
Capítulo 5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	327
5.1 CONCLUSIONES	327
5.2. APORTACIONES	328
5.3 TRABAJOS FUTUROS.....	331

REFERENCIAS

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN



Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1. 1. ANTECEDENTES

La posibilidad de obtener materiales de adecuada resistencia a la oxidación a alta temperatura ha sido de gran importancia para el desarrollo de la civilización desde hace siglos. La producción de materiales cerámicos, el desarrollo de las técnicas de forja y colada, así como la optimización de las propiedades de los materiales mediante tratamientos térmicos, son procesos que se han llevado a cabo a alta temperatura desde la antigüedad. Sin embargo, las altas temperaturas se soportaban utilizando materiales refractarios y el uso de otros materiales se limitaba a temperaturas menores. Este fenómeno empezó a cambiar con la revolución industrial. Las primeras máquinas térmicas, aparecidas a finales del siglo XVIII eran grandes bombas de vapor destinadas a extraer el agua de la profundidad de las minas, y operaban a relativamente bajas temperaturas. Así, la necesidad de mejorar el rendimiento hizo que se desarrollasen motores de producción de energía en las fábricas y, posteriormente en locomotoras, requiriendo temperaturas más elevadas.

A finales del siglo XIX, los motores de combustión interna tuvieron la necesidad de utilizar materiales capaces de operar de forma prolongada sometidos a alta temperatura y a los gases de combustión sin sufrir deterioro superficial apreciable, particularmente las válvulas de escape y otros elementos difíciles de proteger mediante refrigeración. La implantación de la electricidad como una fuente de energía masiva a principios del siglo XX y el intento por mejorar la eficiencia de las máquinas térmicas, produjo una sobrealimentación. El siguiente gran objetivo fue la introducción de las turbinas en la aviación en los años 40 del siglo pasado, lo que sigue constituyendo un reto para el desarrollo de materiales de resistencia a alta temperatura en la actualidad.

Actualmente en numerosas industrias, tanto tradicionales como de alta tecnología, la degradación de materiales a altas temperaturas es un serio problema. Las turbinas de gas en aeronáutica, centrales de producción de energía mediante combustibles fósiles, refinerías e industrias petroquímicas, industrias de cerámica y vidrio, así como elementos de hornos son ejemplos donde la oxidación a alta temperatura, limitan el uso de materiales o reducen su vida útil (Habib et al., 2006). Además, este fenómeno juega un papel de gran importancia en la selección de materiales para la construcción de equipamiento industrial. La oxidación a alta temperatura causa daños muy agresivos y pérdida de eficiencia en industrias tales como minería, procesamiento de minerales, procesos químicos, papeleras e industrias productoras de energía.

El acero resulta un material muy adecuado y utilizado en un amplio rango de aplicaciones de ingeniería por sus buenas propiedades (Habib et al., 2006). Este material posee excelentes propiedades mecánicas como resistencia, tenacidad y ductilidad. Debido a este comportamiento, es relativamente fácil de utilizar, pudiéndose soldar y pintar. Otros factores positivos son su disponibilidad, capacidad de reciclado y bajo coste. Debido a que el acero es susceptible de oxidarse a altas temperaturas, su uso satisfactorio en estas condiciones requiere de métodos de protección (Saura et al., 2008).

Un requerimiento esencial para la aplicación de un material metálico a altas temperaturas es su resistencia a oxidación en esas condiciones. Esto se consigue si forma capas protectoras de óxidos en su superficie. Las capas de óxidos pueden formarse durante el servicio por la reacción de los elementos del material con el oxígeno del ambiente o pueden ser producidas mediante una deliberada pre-oxidación en atmósferas y temperaturas adecuadas. La acción protectora de estas capas de óxidos depende de su capacidad de reducir la velocidad de la reacción de oxidación, actuando como una barrera para la difusión entre el sustrato y el medio. Por tanto, la resistencia a oxidación juega un papel clave en la aplicación de materiales para alta temperatura, así como en su comportamiento termo-mecánico (Agüero, 2007).

Uno de los métodos más utilizados hoy en día para la protección de los materiales, consiste en la modificación de la microestructura y/o la composición superficial de un componente mediante métodos mecánicos, físicos o químicos, que pueden implicar el aporte de otro material para cambiar las propiedades superficiales del mencionado componente (ingeniería de superficies). Una de sus consecuencias más importantes es que permite alargar significativamente, la vida útil de todo tipo de componentes empleados en un gran número de aplicaciones industriales. Por otra parte, contribuye al ahorro energético por permitir el aumento de las temperaturas de combustión consiguiendo una mayor eficiencia, por contribuir a la reducción de peso y por colaborar de forma significativa a disminuir la fricción entre componentes (Agüero, 2007).

En esta tesis doctoral se introduce la ingeniería de superficies, sus diferentes modalidades, algunos ejemplos de sus aplicaciones industriales y las interacciones, positivas y negativas, con el medio ambiente. Los principales procesos de deposición de recubrimientos se representan en la Figura 1.1.

Los principales procesos de deposición de recubrimientos.		
Vía	Proceso	Material depositado
Acuosa	Electro-deposición	Ni, Cu, Cr, Cd, Zn, Ag, Pt, aleaciones Ni (Ni-P, Ni-B)
Inmersión metal fundido	Galvanizado	Zn, Zn-Al,
Gaseosa	PVD, CVD	Óxidos, nitruros, carburos, metales
Sólida	Proyección Térmica, láser, soldadura	Metales, cerámicas, refractarios, polímeros, materiales compuestos
Suspensiones	Rociado, inmersión, electroforesis, brocha	

Figura 1.1. Los principales procesos de deposición de recubrimientos, fuente: (Agüero, 2007).

El principal criterio utilizado en la toma de decisiones para la aplicación de tratamientos superficiales es el factor económico, es decir, si el reemplazar un componente tiene un coste más elevado que el de aplicar el tratamiento que se requiera.

Los factores a evaluar son:

- El valor añadido
- El incremento de la vida útil del componente
- La disminución de la frecuencia del tiempo de parada (cuando hay que cambiar componentes)
- El incremento en la calidad del producto final

También hay que tener en cuenta las características y propiedades de cada una de los cuatro “*elementos*” que constituyen un sistema sustrato-recubrimiento (Figura 1.2). Algunas de estas propiedades también se emplean como parámetros de control de calidad (Agüero, 2007).

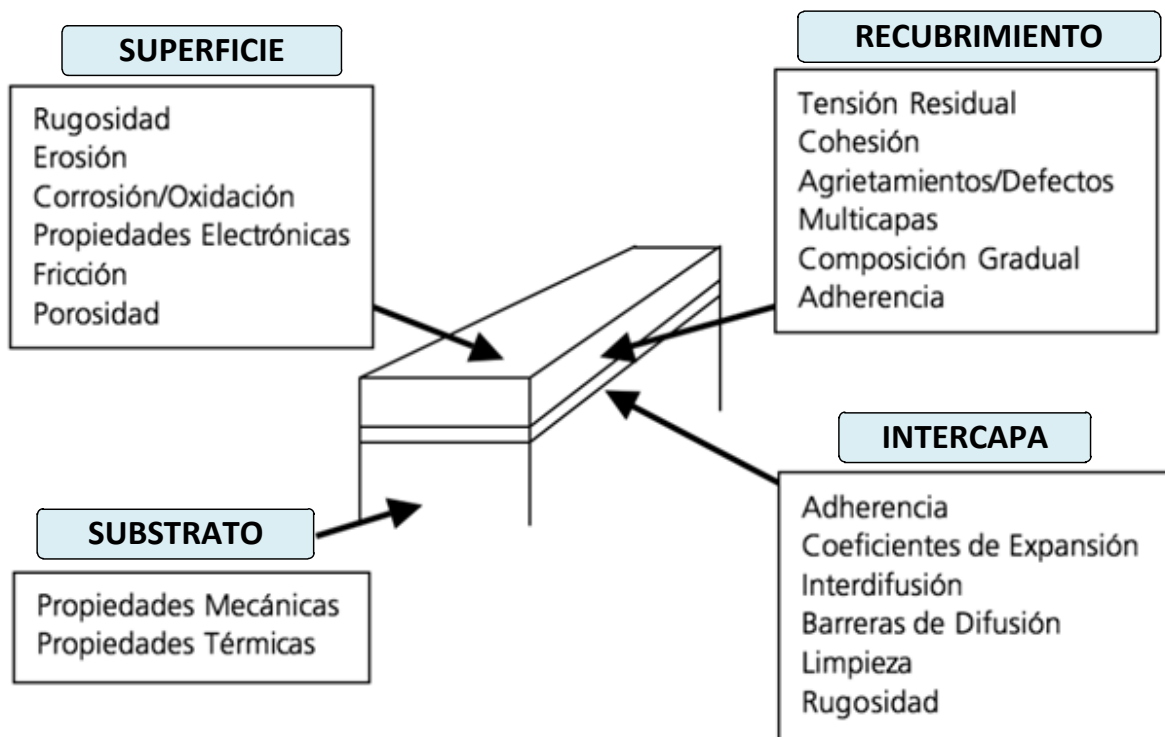


Figura 1.2. Propiedades estudiadas en la Ingeniería de Superficies, fuente: (Agüero, 2007).

Los factores socioeconómicos que determinan la introducción de nuevos productos y tecnologías en el mercado son varios, muy complejos y se encuentran inter-relacionados entre sí. La Figura 1.3 ilustra algunos de los más importantes. Por ejemplo, primero y principalmente, es evidente que el proceso o producto tendrá que ser rentable, pero que también respetará la legislación vigente que, afortunadamente, tiende cada vez más a respetar la salud, el medio ambiente y a conservar los recursos naturales. En el caso concreto de los procesos de modificación superficial y de los productos que de ellos se generan, podemos encontrar efectos positivos y negativos en lo que se refiere al medioambiente (Agüero, 2007).

La protección de componentes mediante la ingeniería de superficies tiene importantes efectos positivos para el medioambiente:

- Contribución a la reducción del consumo de materiales.
- Reducción del consumo de energía y de emisiones tóxicas.
- Efecto barrera frente a agentes “dañinos” medioambientales.

Sin embargo, como cualquier proceso industrial, la deposición de recubrimientos conlleva algunas interacciones negativas con el medioambiente, por ejemplo, la descarga de residuos que estos procesos puedan generar, la toxicidad y/o peligrosidad de los productos químicos empleados o resultantes, tales como solventes orgánicos o metales pesados (Agüero, 2007).

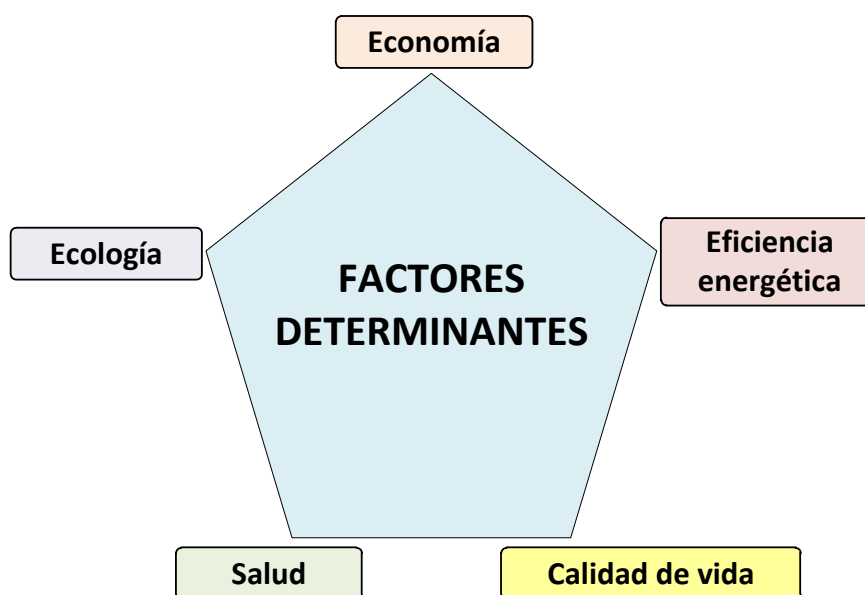


Figura 1.3. Factores que determinan la introducción de nuevos productos y tecnologías en el mercado, fuente: (Agüero, 2007).

La proyección térmica se ha convertido en la actualidad en uno de las principales tecnologías de recubrimiento de superficies junto a la deposición física de vapor. El proceso, debido a su alto rendimiento, fácil manejo y versatilidad, ofrece claras ventajas sobre otras tecnologías. Por lo tanto, los recubrimientos aplicados por proyección térmica se han empleado en muchos campos de la industria automotriz y electrónica, de aceite y gas, de pulpa y papel, de procesamiento de metales y la industria biomédica, además de turbinas aerodinámicas y de gas industrial (Fukumoto, 2008).

Se estima que la industria de la proyección térmica mueve un volumen de negocio aproximadamente de 6 500 millones de dólares, con la mayoría de los ingresos generados en servicios de recubrimiento (Figura 1.4) (Hanneforth, 2006). Aproximadamente dos tercios de este mercado se divide en partes iguales entre América del Norte y Europa/Oriente Medio. El otro tercio lo ocupa el resto del mundo (Figura 1.5). La tasa de crecimiento de la industria de Asia y América del Sur ha sido la más alta (Fukumoto, 2008). En particular, ha habido un aumento considerable en la actividad de investigación y desarrollo de China sobre proyección térmica en los últimos 5-10 años.

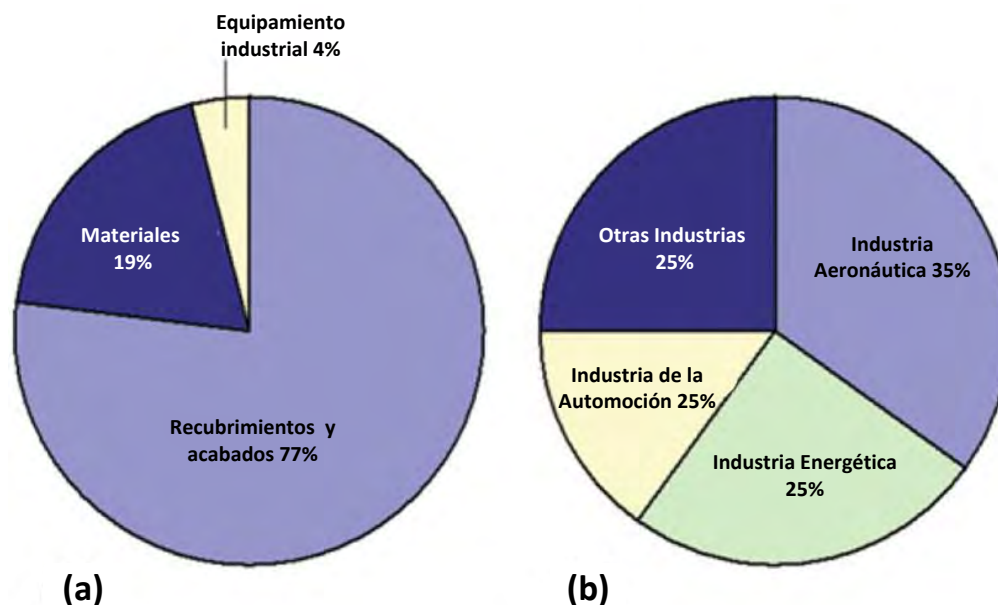


Figura 1.4. El mercado de la proyección térmica: (a) desglose por sector, (b) desglose por la oferta/tipo de servicio, fuente: (Dorfman & Sharma, 2013).

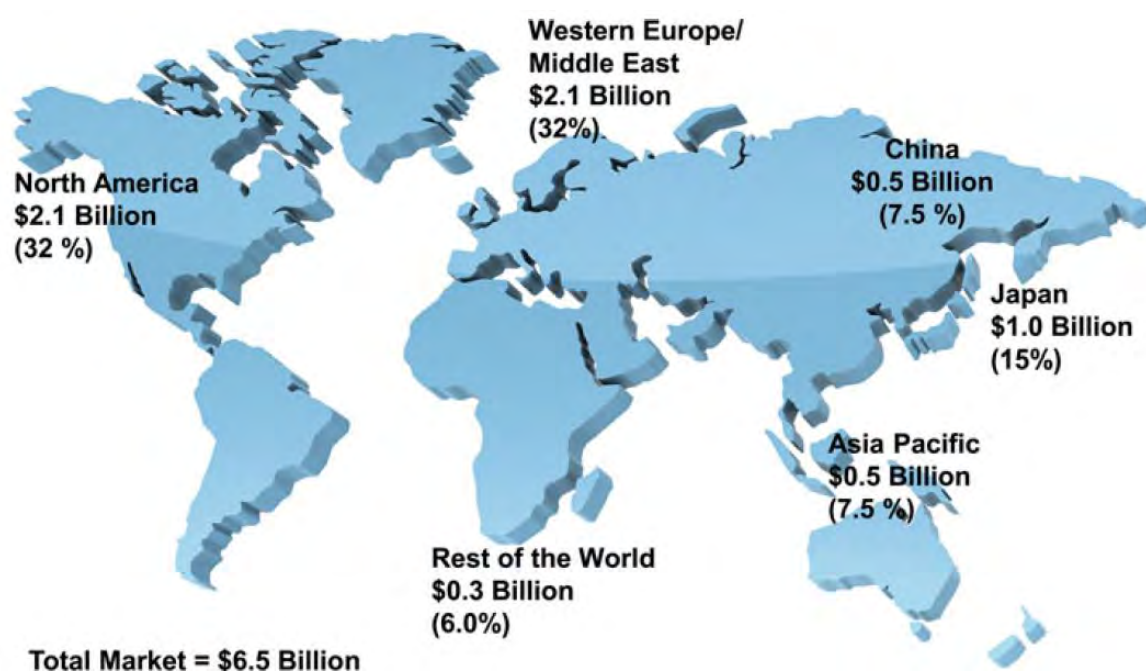


Figura 1.5. El mercado de la proyección térmica: desglose por regiones, fuente: (Dorfman & Sharma, 2013).

Dado que los recubrimientos por proyección térmica ofrecen unas altas propiedades a un coste competitivo y con un procesamiento medioambientalmente limpio, su uso puede considerarse adecuado en los sectores automovilístico, aeronáutico y aeroespacial. La optimización de la composición de los recubrimientos es de crucial importancia en la capacidad protectora de los mismos, para las condiciones concretas de servicio de cada componente (Dorfman & Sharma, 2013).

Además de los avances tecnológicos, hay otros factores críticos que deben abordarse para lograr con éxito el crecimiento del mercado de la proyección térmica según (Dorfman & Sharma, 2013). Estos se representan en la Figura 1.6 y son:

1. La formación sobre la Proyección Térmica
2. La divulgación científica
3. El trabajo desempeñado por las asociaciones profesionales y comerciales
4. La reducción del tiempo del proceso de transferencia tecnológica
5. La reducción del coste de inversión en relación con otras tecnologías
6. Los efectos sobre el medio ambiente, la salud y la seguridad

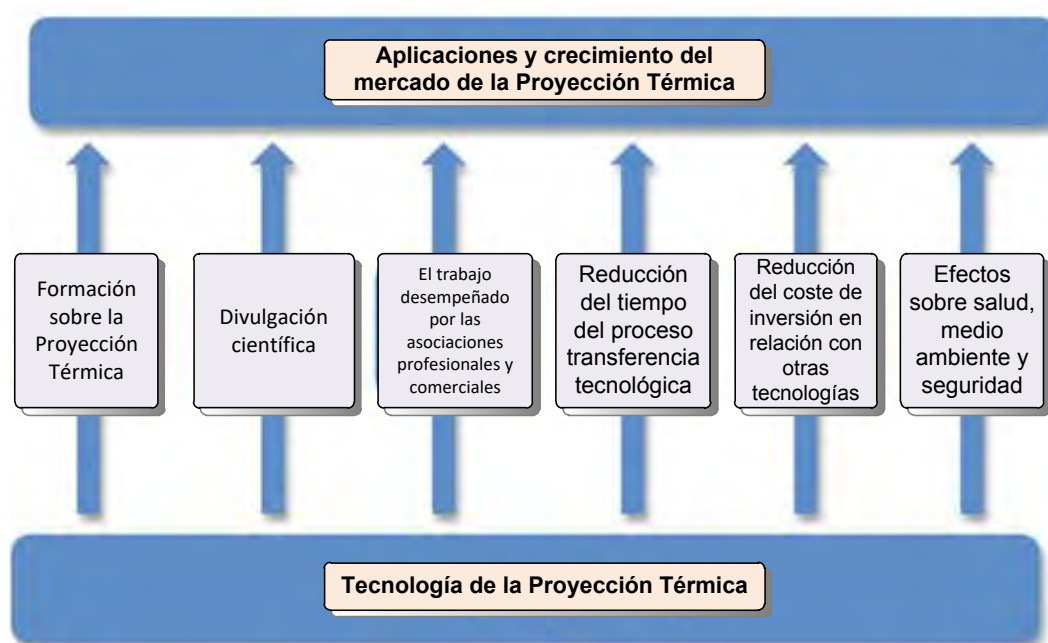


Figura 1.6. Factores que determinan la introducción de nuevos productos basados en la tecnología de la proyección térmica, fuente:(Dorfman & Sharma, 2013).

En esta tesis doctoral se realiza:

- Una revisión bibliográfica de los metales, aleaciones y cermets resistentes a alta temperatura.
- Un análisis de las técnicas actuales más utilizadas para obtener recubrimientos resistentes a alta temperatura, centrándose el estudio en la proyección térmica.
- Una descripción de los procesos de proyección térmica y las características generales de los recubrimientos obtenidos por esta técnica.
- Un estudio los procesos de oxidación a alta temperatura a los que están sometidos los componentes en su puesta en servicio con el fin de optimizar los recursos disponibles en la industria sostenible.
- Se mejora la resistencia a oxidación a altas temperaturas de recubrimientos comerciales actuales mediante adición de cargas cerámicas.
- Una propuesta de marco para un proceso de proyección térmica industrializado sostenible.

1. 2. JUSTIFICACIÓN.

Las condiciones de trabajo de los componentes en diferentes sectores industriales son cada vez más exigentes, debiéndose alargar la vida útil de los mismos, sin perder de vista la relevancia que se asigna a la mejora de la seguridad y fiabilidad. También, cabe remarcar la problemática medioambiental asociada a la fabricación de estos componentes industriales.

Algunos ejemplos prácticos donde se plantean problemas de oxidación a altas temperaturas pueden ser los elementos que sufren una disminución súbita de su resistencia debido a la pérdida de material provocada por la oxidación. Los requerimientos de materiales para estas aplicaciones deben ser tales para soportar las altas temperaturas en los medios de trabajo sin que se produzca su degradación durante un tiempo suficientemente largo. Los materiales aeroespaciales y aquellos utilizados en turbinas de gas sufren degradación debido a la pérdida de resistencia que produce la oxidación y el desgaste a altas temperaturas. Se hace necesario utilizar materiales que, no sólo posean elevada resistencia mecánica, sino que sean capaces de mantener sus propiedades en estas condiciones severas.

El uso de recubrimientos de barrera térmica o sistemas multicapa está muy extendido en diversos sectores industriales, donde se requiere resistencia a elevada temperatura, a los ambientes agresivos y al desgaste. Se han realizado diversos estudios previos para mejorar el comportamiento de estos recubrimientos e identificar los mecanismos químicos y mecánicos que degradan estos sistemas, sin embargo, estos métodos suelen ser costosos y requieren suficiente tiempo de aplicación. Por lo tanto, se hace necesario encontrar recubrimientos alternativos que puedan reducir el coste y mejorar la resistencia a la oxidación a altas temperaturas.

Esta tesis doctoral puede contribuir a mejorar los materiales actualmente utilizados en numerosos procesos industriales, sometidos a condiciones de altas temperaturas. Esto supondría un importante ahorro económico en costes directos de materiales, en reducción de tiempos de mantenimiento o reconstrucción, así como un incremento en el rendimiento de estos mismos procesos, haciéndolos más sostenibles. Por tanto, esta tesis doctoral puede ser útil para la industria mecánica, aeronáutica, de la automoción o del sector energético.

Empresas y organismos institucionales están realizando diversas acciones para fomentar el **desarrollo sostenible**, como en el caso de la Asamblea General de la ONU, que ha adoptado la Agenda 2030 donde se plantean 17 objetivos con 169 metas de carácter integrado e indivisible que abarcan las esferas económica, social y ambiental (Figura 1.7). Se trata de un plan de acción a favor de las personas, el planeta y la prosperidad, que también tiene la intención de fortalecer la paz universal y el acceso a la justicia (United Nations. 2016). La Agenda 2030 de la Asamblea General de la ONU se ha tomado como referencia en esta tesis doctoral, concretamente, el objetivo número 12 sobre el consumo y la producción sostenibles, en el cual se plantea fomentar el uso eficiente de los recursos, la eficiencia energética, las infraestructuras sostenibles y facilitar el acceso a los servicios básicos, empleos ecológicos y decentes, y una mejor calidad de vida para todos. Su aplicación puede ayudar a lograr los planes generales de desarrollo, reducir los futuros costos económicos, ambientales y sociales, aumentar la competitividad económica y reducir la pobreza.



Figura 1.7 Objetivos de la Agenda 2030 que ha adoptado la Asamblea General de la ONU para el Desarrollo Sostenible, fuente: (United Nations. 2016).

El objetivo de *producción y consumo responsables* es hacer más y mejores cosas con menos recursos, incrementando las ganancias netas de bienestar de las actividades económicas mediante la reducción de la utilización de los recursos, la degradación y la contaminación durante todo el ciclo de vida, logrando al mismo tiempo una mejor calidad de vida. En ese proceso participan distintos interesados, entre ellos empresas, consumidores, encargados de la formulación de políticas, investigadores, científicos, minoristas, medios de comunicación y organismos de cooperación para el desarrollo.

Del mismo modo, la Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius, Comerç i Treball de la Generalitat Valenciana tiene como objetivo avanzar hacia un nuevo modelo de desarrollo económico sostenible basado en el conocimiento, la investigación y la innovación, articulado sobre la base de la sostenibilidad, tanto en la esfera social como en la económica y la medioambiental, y que genere empleo abundante y de calidad. El compromiso de la Conselleria es, por tanto, proponer un modelo económico y productivo donde **la sostenibilidad sea el eje vertebrador** de cualquier proyecto que se ponga en marcha. Un modelo con la base en el fomento de la colaboración y la cooperación para aumentar la productividad y la competitividad, es decir, basado en el concepto de *coopetir* (competir desde la cooperación) (Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius, Comerç i Treball, 2015).

Por tanto, teniendo en cuenta todo lo anterior, este trabajo es de indudable interés y utilidad para sectores productivos como la industria mecánica, eléctrica, del transporte y del sector energético, ya que se pretende alargar los periodos de mantenimiento de los mismos, con el fin de conseguir una industria cada vez más sostenible.

1. 3. OBJETIVOS.

Los **objetivos principales** de esta tesis son:

- Contribuir a la mejora de la resistencia a la oxidación a alta temperatura de componentes de aplicación en el sector industrial y energético mediante la optimización de recubrimientos aplicados por proyección térmica oxyfuel (OF) y estudiar y mejorar su sostenibilidad, alargando la vida útil de dichos componentes.
- Desarrollar nuevos recubrimientos a partir de NiCrAlY, CoNiCrAlY y CoNiCrAlYTa mediante adición de cargas cerámicas de Al_2O_3 y ZrO_2 y evaluar los fenómenos físico-químicos que intervienen en la degradación de estos recubrimientos y su evolución en función del tiempo exposición y de la temperatura de tratamiento.
- Contribuir a establecer los pilares para el control de la sostenibilidad de los procesos de proyección térmica industrializados.

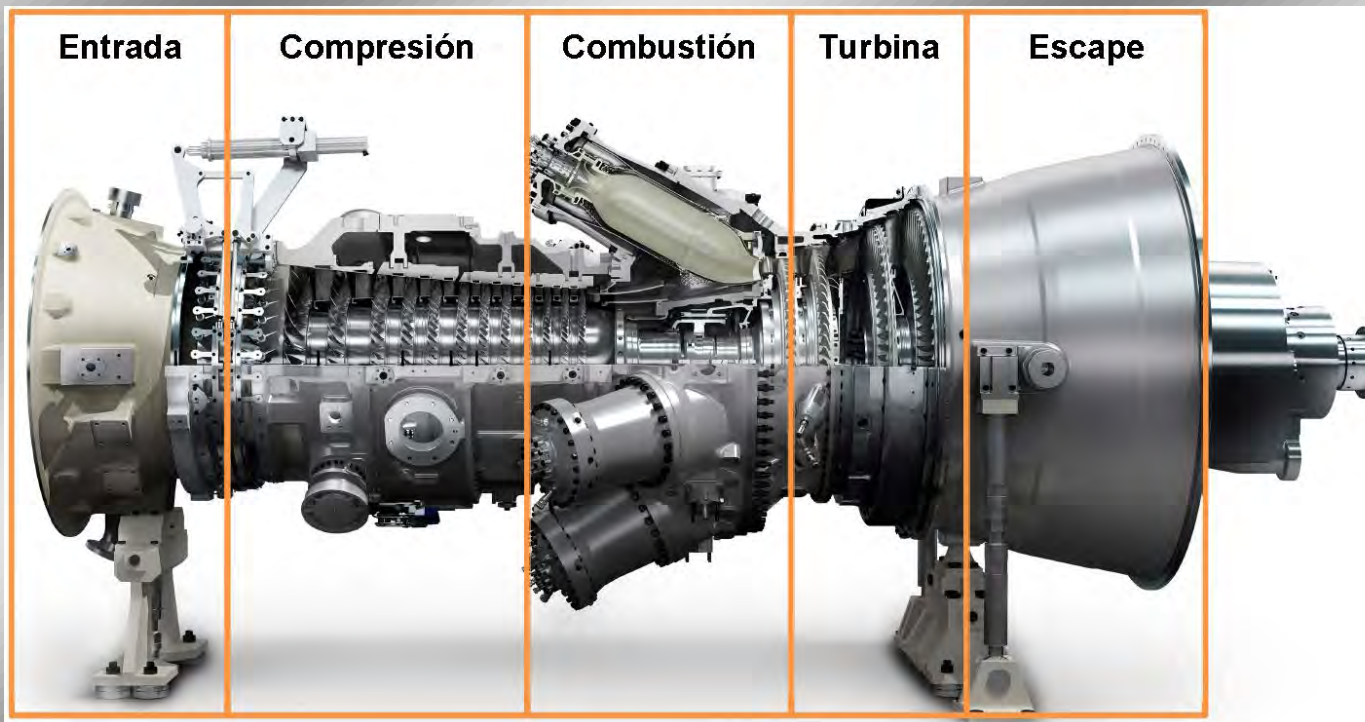
Las **líneas de acción** para conseguir los objetivos de esta tesis son:

- Optimización de la composición química de los recubrimientos comerciales mediante la adición de cargas cerámicas de diferente naturaleza o una mezcla de ellos con diferentes proporciones, con tal de evitar el uso de capas de enganche.
- Selección de sistemas de recubrimientos de diferentes mezclas metal-cerámica de altas prestaciones preparados para resistir altas temperaturas en condiciones agresivas de trabajo, como las que se experimentan en turbinas de motores aeronáuticos y en centrales térmicas de ciclo combinado, aplicados mediante proyección térmica oxyfuel (OF) de coste económico menor.
- Degradación de los recubrimientos cermets por oxidación isoterma en aire sintético en determinados tiempo de exposición y temperatura para a cada recubrimiento.
- Estudio microestructural exhaustivo de las probetas recubiertas con capas modificadas y tratadas isotérmicamente en un ambiente oxidante.
- Desarrollo de un modelo de análisis de los resultados obtenidos mediante la modelización matemática lineal de la segunda etapa de oxidación que permita conocer los valores reales involucrados en la degradación.
- Estudio de la evolución de los parámetros asociados a los fenómenos de degradación en función del tiempo de exposición y de la temperatura.
- Correlación de los parámetros asociados a los fenómenos de degradación, obtenidos mediante TGA y DRX, con la evolución microestructural de los recubrimientos obtenidos
- Análisis de indicadores de sostenibilidad en procesos de fabricación aplicados al recubrimiento de superficies y definición de un modelo propio.

Desde un punto de vista científico, este trabajo va a permitir incrementar los conocimientos sobre el comportamiento de capas de proyección térmica recubrimiento/metal según las proporciones y como varían sus propiedades en condiciones de oxidación a alta temperatura. Desde el punto de vista tecnológico, los objetivos a alcanzar en esta tesis doctoral son de gran interés, ya que pretenden conseguir posibles mejoras en cuanto a la resistencia a oxidación a alta temperatura de componentes industriales, alargando la vida útil, fomentando la sostenibilidad en los procesos industriales



Capítulo 2. ESTADO DEL ARTE



Capítulo 2

ESTADO DEL ARTE

2. 1. FUNDAMENTOS DE LA OXIDACIÓN

El término “**oxidación**” se usa en sentido genérico, para hacer referencia a cualquier reacción química en la cual se incrementa el estado de oxidación de un metal por la formación de un compuesto tal como puede ser un óxido, sulfuro, carburo, etc. Las reacciones de oxidación en aleaciones se pueden considerar que experimentan tres etapas. Inicialmente, todos los componentes de una aleación en una atmósfera a alta temperatura empiezan a reaccionar de forma simultánea. A consecuencia de esto, los compuestos más estables termodinámicamente reemplazan a aquellos que son menos estables, hasta conseguir un estado de casi equilibrio. Finalmente este “estado estable” se pierde y todos los componentes reactivos de la aleación son consumidos en un proceso de descomposición (David John Young, 2008).

El término “corrosión a alta temperatura” se refiere a la degradación de los materiales a temperaturas mayores que la temperatura ambiente cuando son expuestos a atmósferas corrosivas. El valor de la temperatura en el cual se produce este fenómeno es un término relativo, ya que varía de un metal a otro y depende del tipo de atmósfera en la que se encuentre.

La reacción de oxidación es la más importante en los procesos a alta temperatura. La oxidación de metales y aleaciones tiene lugar cuando estos son calentados en atmósferas altamente oxidantes como el aire u oxígeno. En su forma más simple, una reacción de oxidación está representada por la interacción de un metal con el oxígeno para formar un óxido. De todos modos, existen numerosos factores que influyen en el comportamiento a oxidación de los metales y son, en numerosas ocasiones, de naturaleza compleja.

La diferencia básica entre la oxidación a temperatura ambiente y a alta temperatura es la velocidad de reacción. A mayor temperatura mayor velocidad de reacción.

Una reacción de oxidación se inicia con la adsorción de moléculas de oxígeno de la atmósfera, continúa con la nucleación de óxidos y la formación de una fina capa de óxido superficial, seguido de su crecimiento hasta la obtención de una capa más gruesa. Otros procesos, como formación de nódulos y fractura de la capa de óxidos también pueden ocurrir durante este periodo. Además, el camino que siguen los elementos portadores durante el crecimiento de la capa será clave en la naturaleza de los óxidos formados (Khanna, 2002).

2.1.1. FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS

Para una correcta comprensión de las reacciones de corrosión a alta temperatura se requiere determinar si un componente de un metal o aleación puede reaccionar, o no, con otro componente de una fase gaseosa o en otra fase condensada. Para ese fin, se estudian los diagramas de Ellingham/Richardson.

En estos diagramas se relaciona, la energía libre estándar de formación (ΔG^0) respecto a la temperatura de los compuestos, por ejemplo, óxidos, sulfuros, carburos, etc. Estas gráficas permiten la comparación de la estabilidad relativa de cada compuesto, es decir, cuanto menor es la posición de la línea en el diagrama más estable es el óxido.

La estabilidad termodinámica es factor más importante para la formación de óxidos. La *Ecuación 2.1* representa la reacción de oxidación entre un metal (**M**) y el oxígeno (**O₂**) como:



Desde el punto de vista termodinámico, un óxido se formará en la superficie de un metal cuando el potencial de oxígeno en el ambiente sea mayor que su presión parcial en equilibrio con el óxido. Esta presión de equilibrio, también llamada presión de disociación, está determinada por la energía libre de formación del óxido (ΔG^0). La energía libre de la reacción de oxidación, según la *Ecuación 2.2* es:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{a_{MO_2}}{a_M \cdot p_{(O_2)}} \right) \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde a_{MO_2} y a_M son las actividades del óxido y del metal respectivamente y $p_{(O_2)}$ es la presión parcial de oxígeno. En general la actividad de un elemento de la aleación se obtiene de la siguiente expresión: $a_M = \gamma_M \cdot X_M$, donde γ_M y X_M son el coeficiente de actividad y la fracción molar de (**M**) respectivamente.

Si el valor del coeficiente γ_M no es conocido se asume un valor ideal igual a la unidad. Tomando este valor unidad para los constituyentes sólidos, la *Ecuación 2.2* se puede escribir como:

$$\Delta G^0 = -RT \ln p_{(O_2)} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

$$p_{(O_2)} = \exp(\Delta G^0 / RT) \quad \text{Ecuación 2.4}$$

La Ecuación 2.4 permite la determinación de la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido a partir de la energía libre de formación de éste. Representando gráficamente la energía libre de la formación de óxidos en función de la temperatura obtenemos los diagramas de Ellingham/Richardson, de gran utilidad para obtener información acerca de la presión parcial de oxígeno necesaria para que un metal se oxide a cualquier temperatura. El diagrama de **Ellingham/Richardson** (Khanna, 2002) se representa en la Figura 2.1.

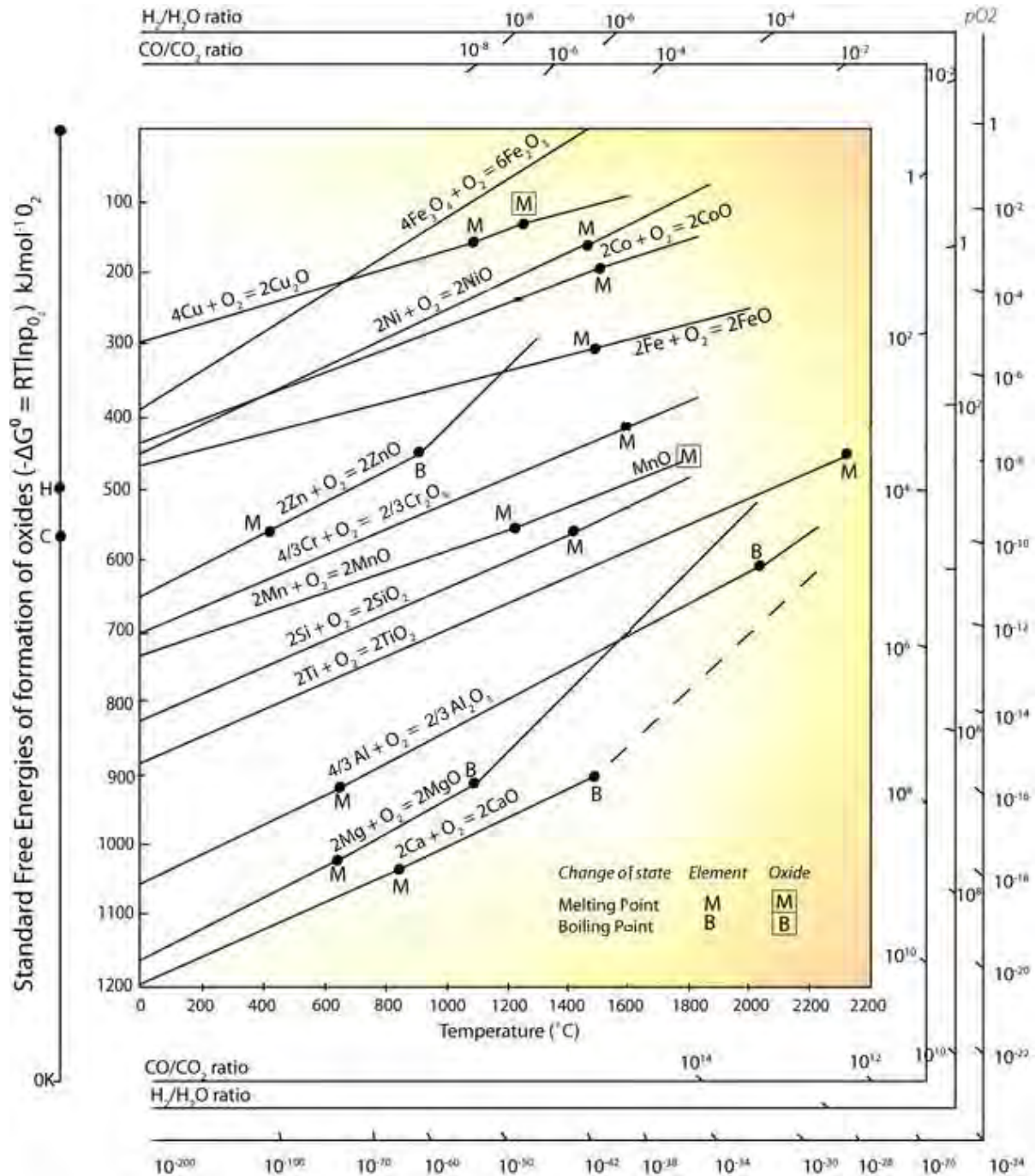


Figura 2.1. Diagrama de Ellingham/Richardson, fuente: (Khanna, 2002).

Los diagramas de Ellingham (modificados por Richardson y Jeffes) fueron diseñados experimentalmente para determinar (ΔG^0) respecto el valor absoluto de la temperatura (T) para la oxidación y sulfatación de una serie de metales. La expresión más general para la variación de energía libre en función del valor absoluto de la temperatura (T), se representa en la *Ecuación 2.5*:

$$\Delta G^0 = A + BT + \frac{C}{T} + DT^2 \quad \text{Ecuación 2.5}$$

La cual puede ser aproximada de una forma lineal como la *Ecuación 2.6*:

$$\Delta G^0 = A + BT \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Esta *Ecuación 2.6* puede ser comparada con los incrementos estándar de energía libre de una reacción en términos de entalpía y entropía, según la *Ecuación 2.7*:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Lo cual implica que la constante **A** es el incremento de entalpía estándar de la reacción ΔH^0 y la constante **B** representa el incremento negativo de entropía de la reacción $-\Delta S^0$.

2.1.2. CINÉTICA DE LA OXIDACIÓN

El paso inicial de la reacción de metal-oxígeno es la adsorción de gas sobre la superficie metálica. Se forma un óxido en la superficie, ya sea como una película o como núcleos de óxido (Amin, 2012). El mecanismo de oxidación se ilustra en la Figura 2.2.

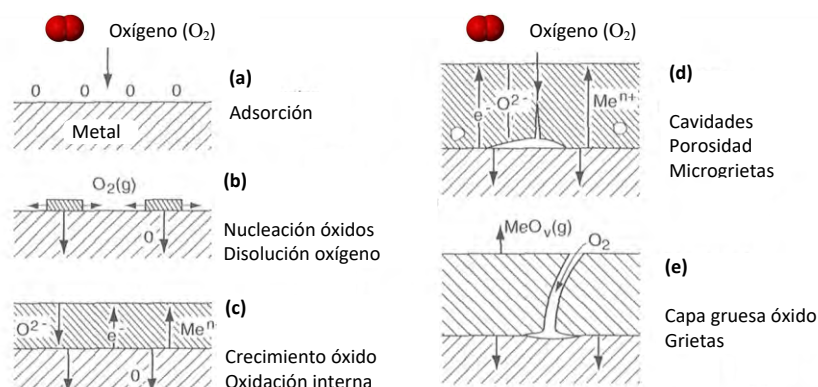
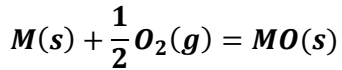


Figura 2.2. Oxidación de metal de alta temperatura: (a) adsorción de O_2 , (b) disolución de O_2 , (c) formación de óxido, (d) crecimiento capa de óxido, (e) capa de óxido gruesa, fuente: (Kofstad, 1988).

A partir de la consideración de la reacción de la *Ecuación 2.8*:



Ecuación 2.8

El óxido (**MO**) producto de la reacción separa los dos reactivos como se muestra en la Figura 2.3.

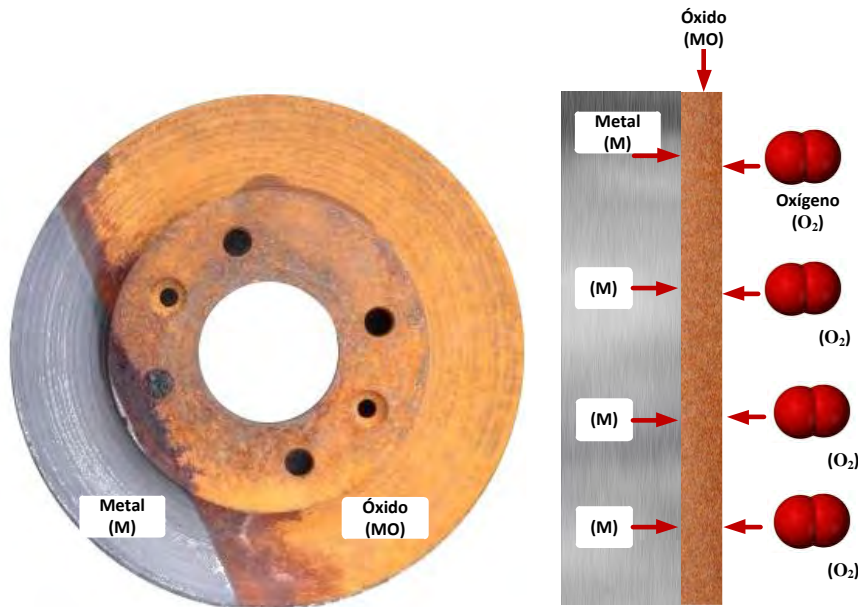


Figura 2.3. Mecanismo de oxidación, fuente: elaboración propia.

Para que la reacción transcurra de forma continua, uno o ambos reactivos debe penetrar la capa formada, es decir, o bien el metal es transportado a través del óxido hasta el gas de oxidación, interactúan y reaccionan allí, o bien el oxígeno es transportado hasta la interfaz de óxido de metal y reaccionar allí. La **oxidación a alta temperatura** de los metales se produce a través de procesos por los cuales los elementos reactivos pueden penetrar en la capa de óxido del metal. Dado que todos los óxidos metálicos y sulfuros son de naturaleza iónica, varios mecanismos están disponibles para explicar el transporte de iones a través de sólidos iónicos como se puede ver en la Figura 2.4.

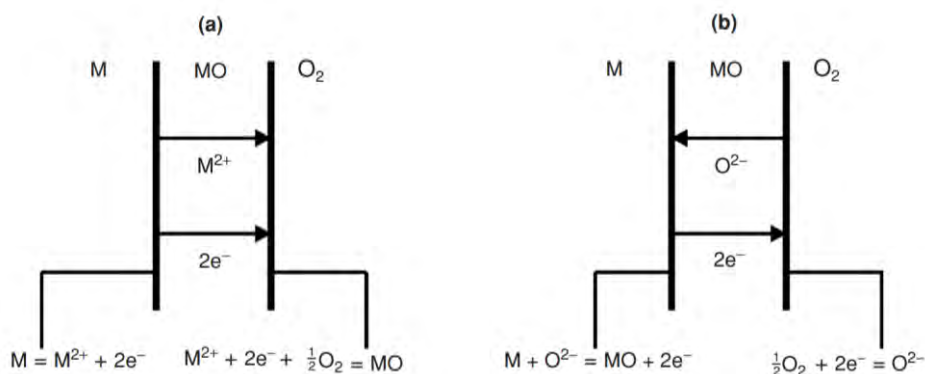


Figura 2.4. Mecanismos de oxidación a alta temperatura: (a) movilidad de cationes y (b) movilidad de aniones, fuente: (Birks, Meier, & Pettit, 2006).

(Cari Wagner, 1933) desarrolló su célebre teoría de la oxidación a alta temperatura de los metales, donde se describe el comportamiento de oxidación sólo para el caso donde la difusión de iones es determinante bajo condiciones ideales. En la Figura 2.5 se representa una capa de óxido compacta y perfectamente adherente, donde el equilibrio termodinámico se establece en las interfaces tanto de la capa del metal como del gas de oxidación.

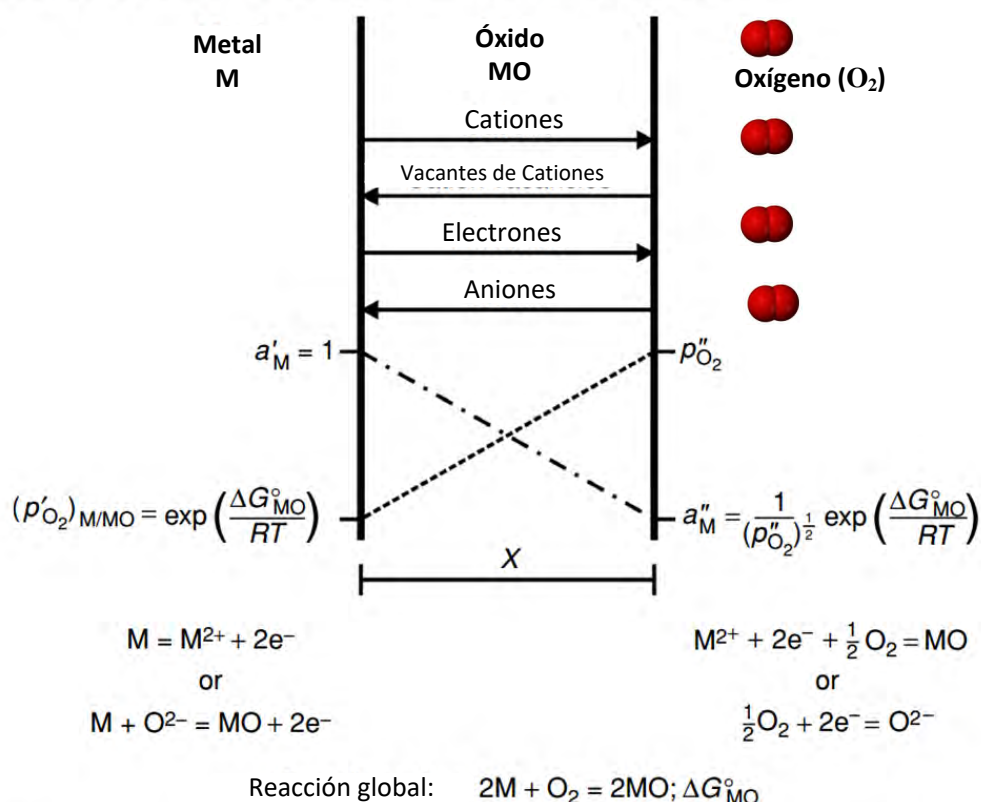


Figura 2.5. Diagrama de formación de capas según el modelo de Wagner, fuente: (Birks et al., 2006).

Una de las limitaciones del diagrama de Ellingham/Richardson es que no tiene en cuenta la cinética de la reacción. Estos diagramas de equilibrio sólo nos indican si bajo ciertas condiciones de temperatura y presión parcial la formación de óxidos es o no posible.

Así, se hace necesario conocer la cinética de las reacciones de oxidación. Además, si la formación de más de un óxido es posible, los diagramas no nos pueden informar a priori de cuál se formará en un determinado ambiente. Por tanto, la cinética de la reacción de formación de los distintos óxidos ha de ser considerada. La combinación de la información obtenida de los estudios termodinámico y cinético puede ofrecer un adecuado conocimiento del comportamiento del óxido, así como la velocidad de reacción sirve de base para comprender su mecanismo.

La velocidad de las distintas reacciones de oxidación de un material y sus correspondientes ecuaciones matemáticas dependen de un gran número de factores. Los más importantes son: temperatura, presión de oxígeno, preparación superficial y pretratamiento del material. Para la ingeniería de diseño, **la cinética de la oxidación** es un parámetro fundamental ya que ofrece una estimación de la vida en servicio del material utilizado para una determinada temperatura y ambiente.

La velocidad de oxidación de metales y aleaciones suele medirse y expresarse como **ganancia en masa por unidad de área**. Durante la oxidación de diferentes metales, se han observado varias leyes de velocidad empíricas. Las leyes más frecuentes que determinan la velocidad de la reacción de oxidación, tal como puede verse en la Figura 2.6 son:

- **lineal** (proporcional al tiempo)
- **parabólica** (crecimiento retardado en el tiempo)
- **logarítmica** (crecimiento acelerado)
- **potencial** (crecimiento acelerado suave)
- **combinaciones de éstas**

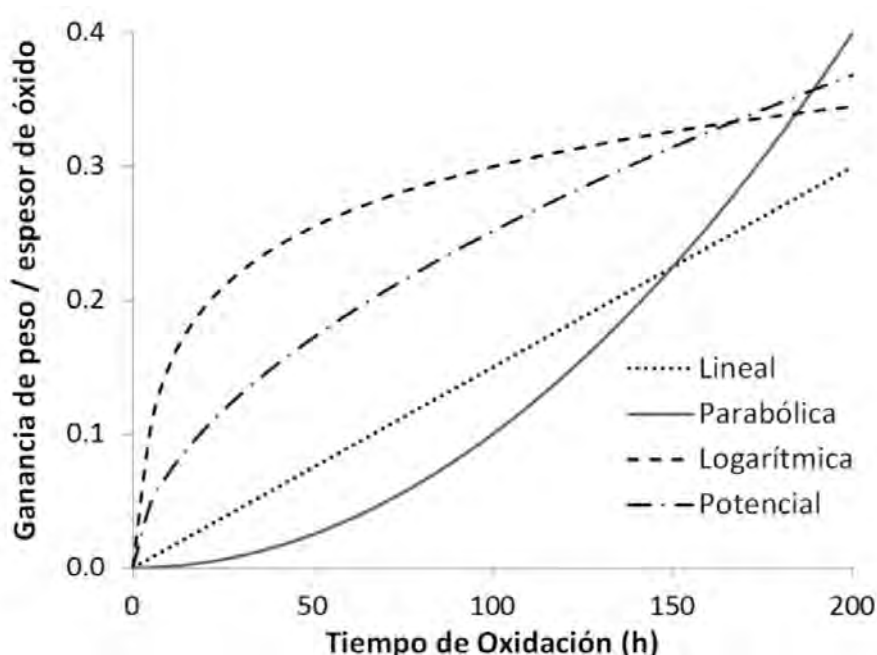


Figura 2.6. Representación de leyes de velocidad de oxidación empíricas, fuente: (W. F. Smith & Hashemi, 2011).

2.1.2.1. Oxidación lineal

Algunos materiales tienen una velocidad de oxidación constante con el tiempo e independiente de la cantidad de gas o material previamente consumido en la reacción. Para tales casos, la velocidad de reacción es directamente proporcional al tiempo, según la *Ecuación 2.9*:

$$dx/dt = K_l \cdot t$$

Ecuación 2.9

Después de la integración, se obtiene la *Ecuación 2.10*:

$$x = K_l \cdot t + C$$

Ecuación 2.10

Donde K_l es la constante de oxidación lineal. Estas reacciones se producen habitualmente por reacciones superficiales, a través de borde de grano entre fases o por la rotura de la capa de protección y dan como resultado tasas de oxidación muy elevadas. El comportamiento lineal de la oxidación se muestra mediante metales que tienen películas de óxido porosas o agrietadas, por ello el transporte de los iones reactantes ocurre a velocidades más rápidas que la reacción química.

2.1.2.2. Oxidación logarítmica

Representa habitualmente la oxidación en régimen de capa fina. Es el caso de la mayoría de metales sometidos a bajas temperaturas, cuya cinética sigue un modelo logarítmico. La velocidad de la reacción aumenta muy rápido al principio para posteriormente reducirse en gran medida, siguiendo una ley logarítmica directa o inversa.

Ley logarítmica directa de la *Ecuación 2.11*:

$$x = K \cdot \log t + A \quad \text{Ecuación 2.11}$$

Ley logarítmica inversa de la *Ecuación 2.12*:

$$\frac{1}{x} = K' \cdot \log t + B \quad \text{Ecuación 2.12}$$

Donde (x) puede ser el cambio de peso como resultado de la oxidación, espesor de óxido formado, la cantidad de oxígeno consumido por unidad de área del material o la cantidad de metal transformada en óxido. El valor de (t) representa el tiempo y (K) y (K') son las constantes de oxidación para los procesos logarítmicos directo e inverso respectivamente. (A) y (B) son las constantes de integración. La variación de x con el tiempo se muestra en la Figura 2.7.

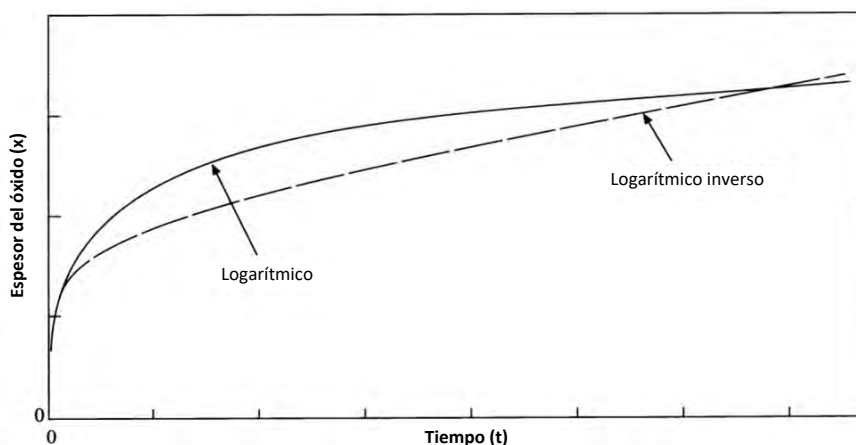


Figura 2.7. Cinética de oxidación logarítmica y logarítmica inversa, fuente: (Khanna, 2002).

2.1.2.3. Oxidación parabólica

La ley de oxidación parabólica es de gran importancia. El crecimiento del óxido va acompañado por una disminución continua en la velocidad de oxidación. La velocidad de la reacción es, por tanto, inversamente proporcional al espesor de la capa formada o al peso de óxido formado. Sigue la ley matemática de la *Ecuación 2.13*:

$$dx/dt = K_p/x$$

Ecuación 2.13

Después de la integración, se obtiene la *Ecuación 2.14*:

$$x^2 = 2 \cdot K_p \cdot t + C$$

Ecuación 2.14

Donde (K_p) es la constante de oxidación parabólica que representa la variación de espesor del óxido (x) con el tiempo (t), la cual se muestra en la Figura 2.8.

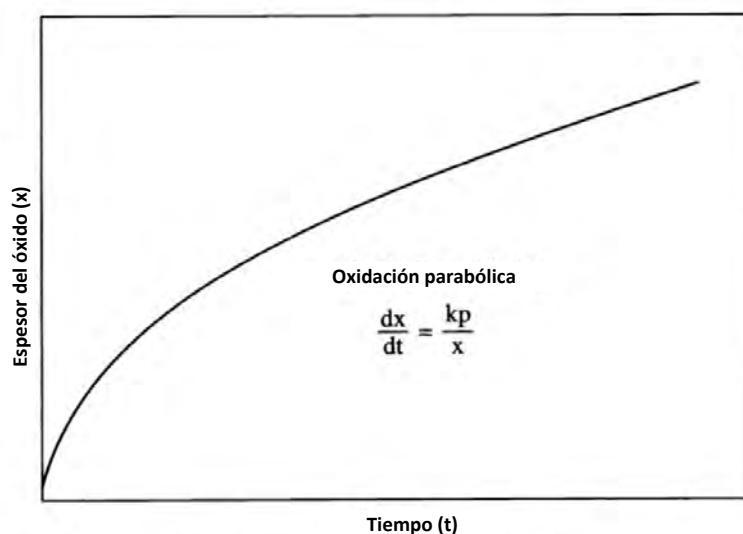


Figura 2.8. Cinética de oxidación parabólica, fuente: (Khanna, 2002).

La mayor parte de metales y aleaciones de ingeniería siguen cinéticas de oxidación de tipo parabólico a elevadas temperaturas. El proceso de crecimiento de los óxidos está regido habitualmente por la difusión de iones o elementos a través de la capa de óxido inicialmente formada. La ley parabólica fue formulada por primera vez por **Wagner** asumiendo este principio.

Aunque estas son las leyes de oxidación más habituales, en ocasiones se producen cinéticas que no siguen ninguna de ellas. Numerosos metales a bajas temperaturas siguen leyes cúbicas. Esto puede entenderse como la combinación de una ley logarítmica y una parabólica. En otras ocasiones un material puede seguir una ley logarítmica, en las primeras etapas de la oxidación y posteriormente seguir una cinética parabólica o lineal, por ejemplo.

2. 2. OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS

La mayor parte de metales, a excepción de los metales nobles, forman capas de óxidos incluso a temperatura ambiente. En el caso de someterse a altas temperaturas su reacción con el oxígeno es muy rápida.

La clasificación más simple de los metales posiblemente sea en términos de su resistencia a oxidación. Los metales nobles como el platino, oro, paladio, etcétera, pueden ser agrupados en una categoría, son los de mayor resistencia a oxidación. Otro grupo consiste en los metales de transición como el hierro, níquel, cromo, etc..., con una resistencia a oxidación moderada pero que son la base de las aleaciones de ingeniería utilizadas en aplicaciones para alta temperatura.

El comportamiento frente a oxidación de los metales está fuertemente influenciado por sus propiedades físicas, tales como la temperatura de fusión, estructura química y volumen molar. Para condiciones de trabajo a alta temperatura el punto de fusión es la propiedad limitante en cuanto a su utilización y a los cambios estructurales que tienen lugar durante el calentamiento y enfriamiento, que afectan a la adherencia de la capa de óxido formada.

Con frecuencia, la pérdida de contacto entre la capa compacta de óxido y el metal provoca la formación de una capa porosa entre ellos, como se representa en Figura 2.9. Entonces la actividad del metal en la superficie interna de la capa es alta y los cationes seguirán migrando hacia el exterior. Sin embargo, esto hace que la actividad del oxígeno se eleve y se difunde a través del poro, formando óxido sobre la superficie de metal.

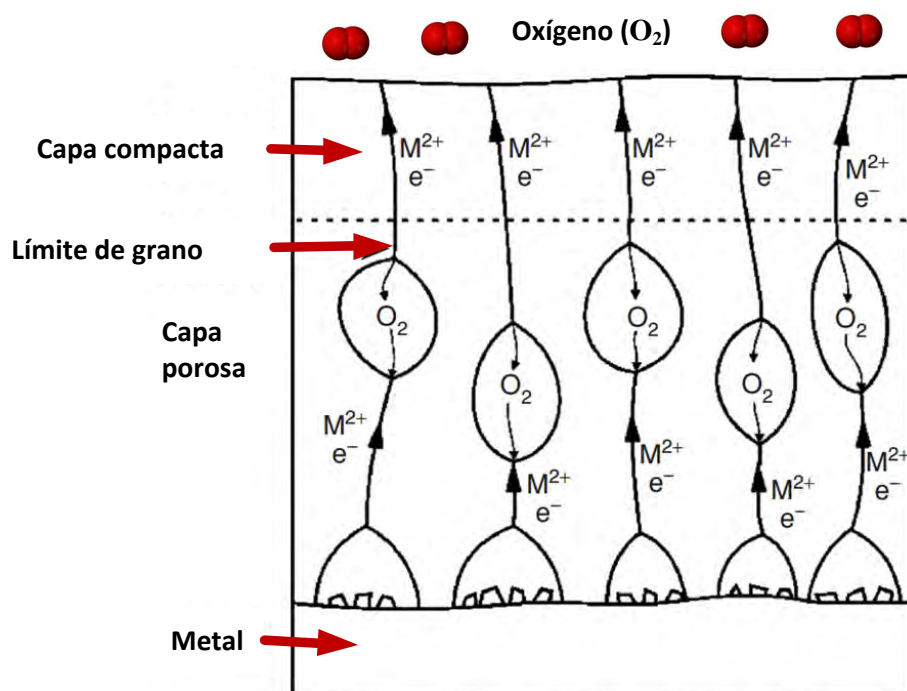


Figura 2.9. Mecanismo de formación de la zona porosa resultante entre el metal y la capa compacta de óxido de metal, fuente: (Birks et al., 2006).

2.2.1. OXIDACIÓN DE METALES PUROS

2.2.1.1. Oxidación del hierro

El hierro puro no es utilizado para aplicaciones a alta temperatura debido a su elevada reactividad incluso en condiciones ambientales. El acero dulce, que es una aleación de hierro, carbono y otras adiciones minoritarias de elementos de aleación, es un material interesante para aplicaciones hasta 250-350 °C. La oxidación del hierro puro es el mejor ejemplo de formación de capas múltiples durante su oxidación, ya que forma tres tipos de óxido: wustita, FeO; magnetita, Fe₃O₄ y hematita, Fe₂O₃, como se muestra en Figura 2.10.

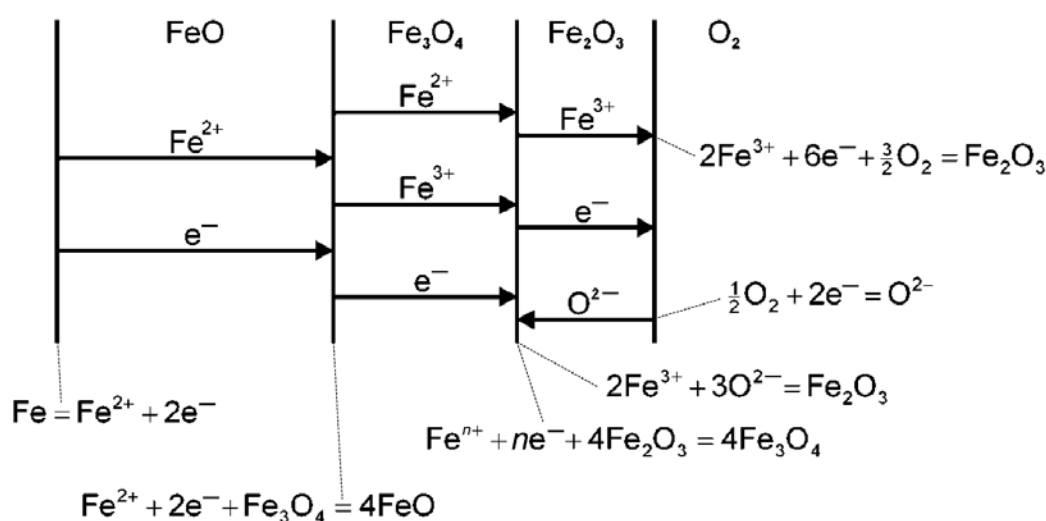


Figura 2.10. Mecanismo de oxidación de hierro formando una zona de capas de FeO, Fe₃O₄ y Fe₂O₃ a temperatura superior de 570 °C, fuente: (Birks et al., 2006).

El diagrama de la Figura 2.11 muestra que la wustita no se forma a temperaturas inferiores a 570 °C y la capa consiste en magnetita y hematita. Por encima de dicha temperatura la capa está formada por los tres óxidos en la siguiente secuencia: FeO en la zona adyacente al metal, a continuación Fe₃O₄ y el Fe₂O₃ en la parte exterior. Este gradiente de composiciones se produce debido a que el FeO es rico en hierro y requiere la menor presión parcial de oxígeno y el Fe₂O₃ es rico en oxígeno y requiere una mayor presión parcial de este elemento para su formación (Pareek, Ozekcin, Mumford, & Ramanarayanan T. A., 1997).

La **wustita**, **FeO** es un semiconductor tipo p con vacantes metálicas. La movilidad de los cationes y electrones a través de las vacantes metálicas y huecos electrónicos es extremadamente alta.

La **magnetita**, **Fe₃O₄**, tiene una estructura tipo espinela inversa, es decir todos los iones Fe²⁺ y la mitad de los Fe³⁺ ocupan posiciones octaédricas y la otra mitad de los iones trivalentes Fe³⁺ posiciones tetraédricas.

La **hematita**, **Fe₂O₃**, existe en las formas α y β, cuya estructura es romboédrica y cúbica respectivamente.

La composición de la capa varía con la temperatura y la presión parcial de oxígeno, tal y como se muestra en la Figura 2.11.

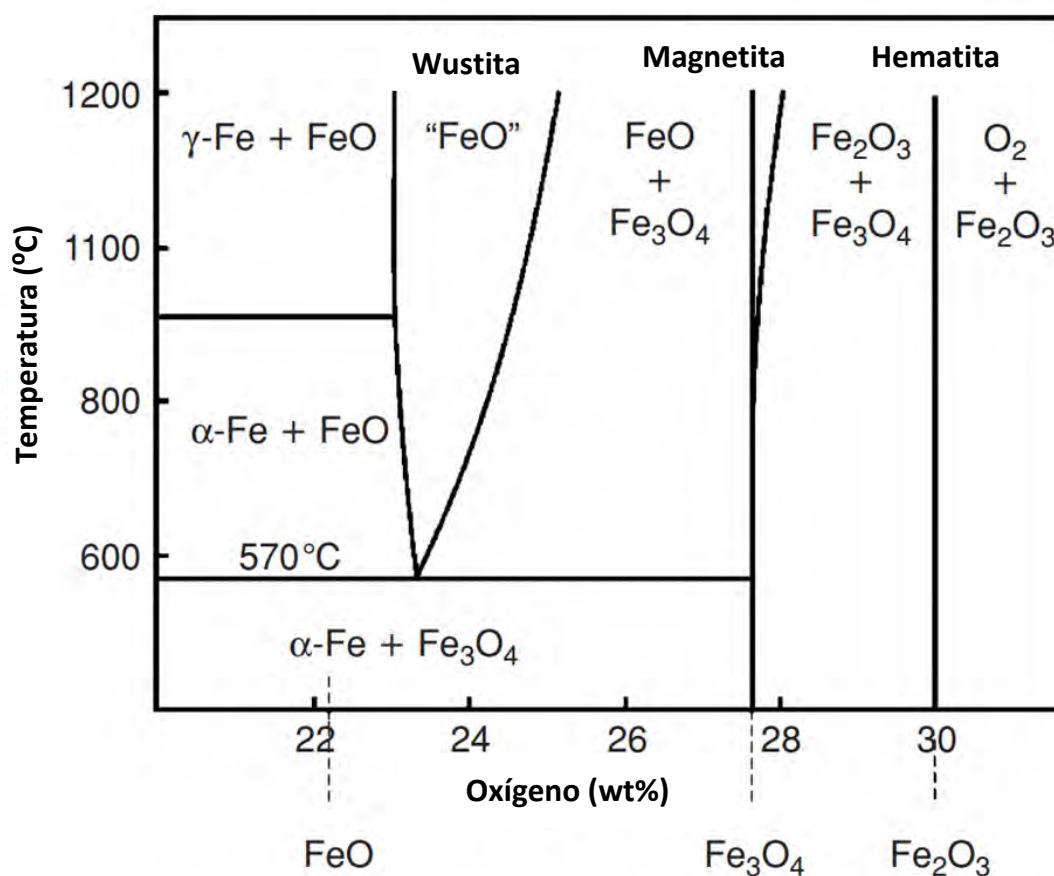


Figura 2.11. Diagrama hierro-oxígeno, fuente: (Birks et al., 2006).

2.2.1.2. Oxidación del níquel

El níquel forma sólo un óxido bajo condiciones normales de presión y temperatura, se trata del óxido de níquel (NiO), que es un semiconductor con vacantes metálicas. Su mecanismo de oxidación tiene lugar por difusión hacia el exterior de iones y electrones para formar la capa de óxido.

La oxidación del níquel está fuertemente influenciada por su contenido de impurezas. También la morfología de la capa varía significativamente con este factor. Así, en el níquel de alta pureza, se forma una capa fina y adherente de óxido de níquel debido a la difusión hacia el exterior de los iones metálicos.

El **NiO** es un óxido de tipo-p por tanto los cationes migran con los electrones desde la interfase entre el material y la capa formada hasta la interfase entre la capa y el medio gaseoso. De forma análoga habrá un flujo de vacantes catiónicas y huecos electrónicos en el sentido opuesto. En consecuencia, la fuerza impulsora de la reacción vendrá determinada por el gradiente de concentración de las vacantes catiónicas a lo largo de la capa de óxido en formación. La estructura típica de esta clase de óxido se representa en la Figura 2.12.

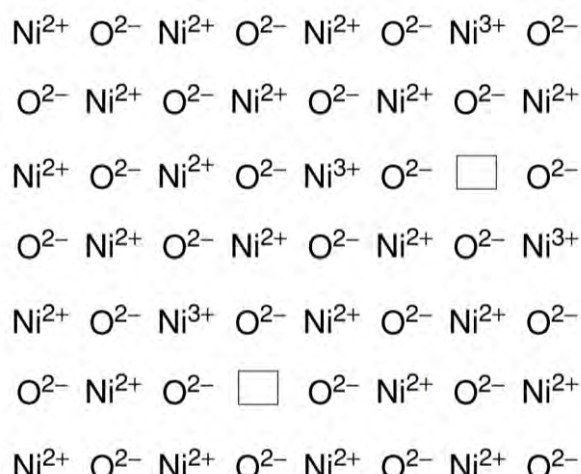


Figura 2.12. Típica estructura de NiO semiconductor de tipo-p con las vacantes de cationes y agujeros positivos, fuente: (Birks et al., 2006).

Las curvas de ganancia en peso respecto al tiempo durante la oxidación isotérmica de níquel puro se representan en la Figura 2.13. La oxidación se extiende entre 450 y 1200 °C. El aumento de peso respecto el espesor medio de la capa de óxido oscila aproximadamente desde 1 μm (obtenido en el intervalo de temperatura de 500-700 °C) y de aproximadamente 10 μm (obtenido en el intervalo de temperatura de 600-1200 °C), (Peraldi, Monceau, & Pieraggi, 2002).

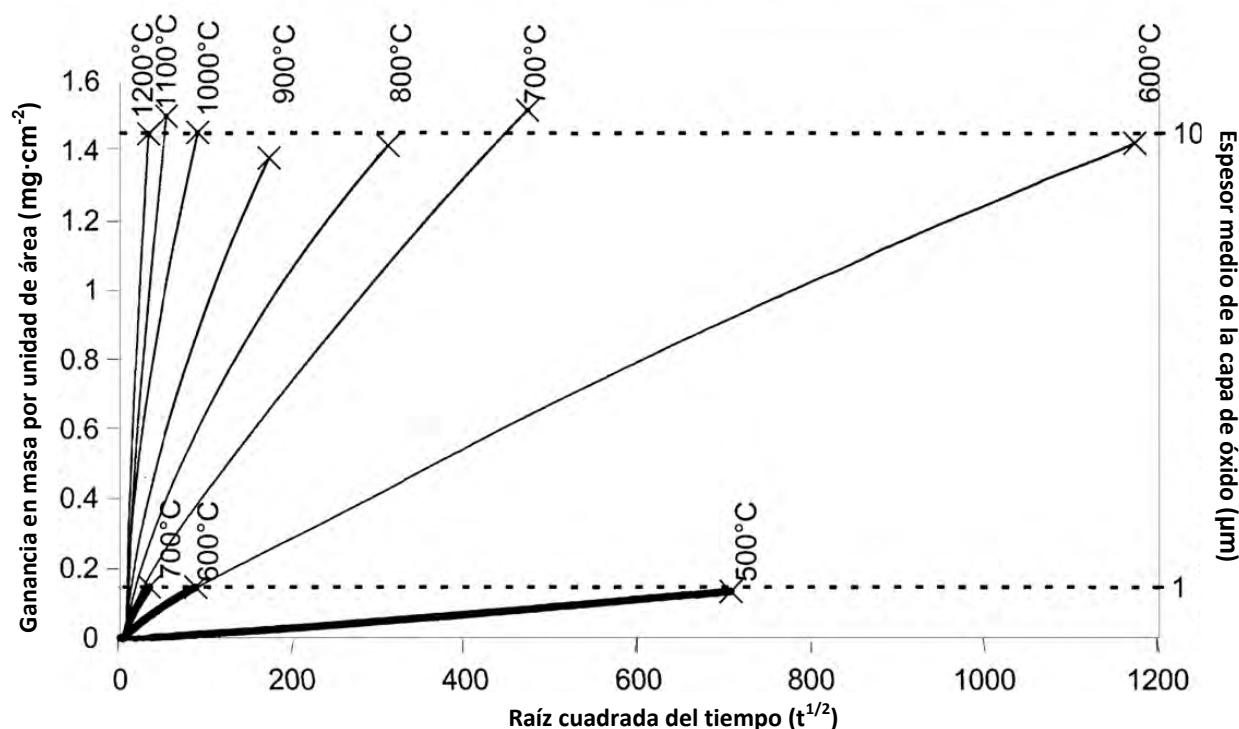


Figura 2.13. Curvas de ganancia en masa frente a la raíz cuadrada del tiempo durante la oxidación del níquel puro, fuente: (Peraldi et al., 2002).

2.2.1.3. Oxidación del cromo

El cromo es un metal que juega un papel muy significativo en los estudios de oxidación a alta temperatura, como elemento de aleación que provoca la formación de capas protectoras de óxido de cromo (Cr_2O_3). Aunque la oxidación del cromo es muy simple, ya que habitualmente forma una capa única de Cr_2O_3 , esta capa posee una gran tendencia a la disociación a alta temperatura y formar óxidos de Cr^{+6} , que es volátil y, por tanto reduce la protección del material. La formación of CrO_3 se representa en la *Ecuación 2.15*.



La evaporación del CrO_3 , que se muestra esquemáticamente en la Figura 2.14, se traduce en un adelgazamiento continuo de la capa de protección de Cr_2O_3 .

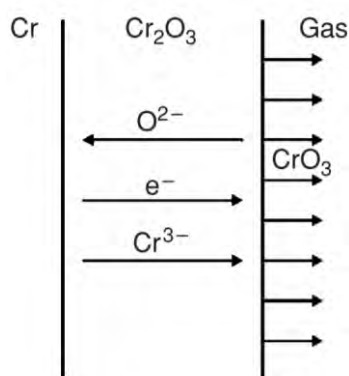


Figura 2.14. Esquema de volatilización de óxido de Cr, fuente: (Birks et al., 2006).

El cromo se oxida en presencia de oxígeno puro por la difusión hacia el exterior de iones Cr^{+3} a través de la capa de Cr_2O_3 . La oxidación sigue una ley parabólica mientras la capa permanece firmemente adherida al sustrato y no se desarrollan grietas o fisuras que el oxígeno pueda atravesar hasta el metal base. La oxidación a temperaturas superiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$ produce la formación de ampollas en la capa protectora, lo que dificulta la difusión del cromo hacia el exterior. En cambio se produce un rápido incremento en la velocidad de oxidación a temperaturas de $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ debido al agrietamiento de la misma y la posibilidad de un fácil acceso del oxígeno hasta el metal base.

Cuando el cromo se oxida en el aire, la capa consiste en un nitruro (posiblemente Cr_2N) en la zona adyacente al metal, seguida de óxido de cromo en el exterior. Debido a que la nitruración es un proceso más rápido que la oxidación, la capa de nitruro de cromo se forma en primer lugar y posteriormente es cubierta con el óxido. La velocidad de crecimiento es de nuevo parabólica, muy similar a la obtenida con el oxígeno puro. Así, el factor limitante de la reacción es la difusión del cromo a través de las distintas capas (Cieslak, Dubiel, Środa, & Żurek, 2002).

2.2.1.4. Oxidación del Aluminio

El óxido termodinámicamente estable de aluminio es $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este óxido tiene una estructura romboédrica que consiste en una estructura hexagonal de aniones y cationes ocupando dos tercios de los sitios intersticiales octaédricos. La $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un óxido de crecimiento lento y es la capa protectora a alta temperatura formada en muchas aleaciones y recubrimientos.

La alúmina también se presenta en una serie de estructuras cristalinas metaestables (Wefers & Misra, 1987). Estas son: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que es una espinela cúbica, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, que es tetragonal, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, que es monoclinica y la $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, que es similar a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (P. Liu & Skogsmo, 1991). Algunas de las alúminas metaestables se forman a veces antes de la α estable en aleaciones de alta temperatura y predominan para la oxidación de aluminio a temperaturas inferiores a su punto de fusión de 660 °C.

En general, la oxidación del aluminio en el aire puede ser descrito en cuatro etapas distintas, tal como se ilustra en la Figura 2.15. La capa de alúmina amorfa inicial que cubre una partícula de Al (presente incluso a temperatura ambiente) inicialmente crece muy lentamente durante la etapa de oxidación a baja temperatura (**etapa I** de la Figura 2.15) que se extiende hasta aproximadamente 550 °C. La velocidad de este proceso pasa a ser controlado por la difusión de cationes de Al (Jeurgens, Sloof, Tichelaar, & Mittemeijer, 2002).

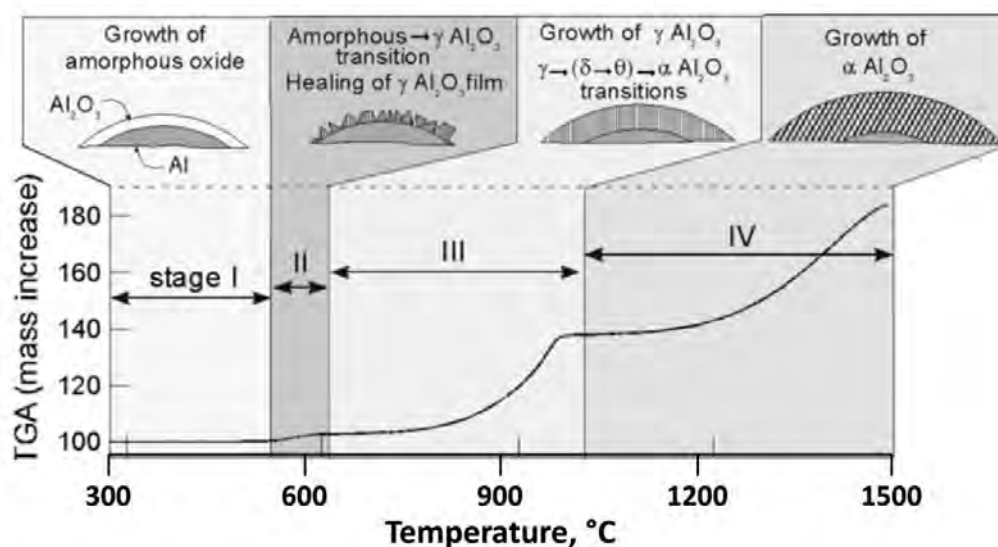


Figura 2.15. Transiciones de la capa de alúmina en el metal de aluminio y los rangos de temperatura en que se producen, superpuestas sobre una típica gráfica TGA, fuente: (Coker, 2013).

El óxido amorfo se mantiene estable, debido a la energía del óxido-interfaz de metal, sólo hasta un espesor crítico de aproximadamente 5 nm (Jeurgens et al., 2002). La transformación de los óxidos amorfos en γ -alúmina tiene lugar cuando se aproxima al espesor crítico o cuando la temperatura se vuelve suficientemente alta. Puesto que la densidad de γ -alúmina es mayor que la de alúmina amorfa (Levin, Bendersky, Brandon, & Rühle, 1997), y los cristales más pequeños de γ -alúmina tienen un tamaño de aproximadamente 5 nm (Dwivedi & Gowda, 1985), si el espesor de la capa amorfa es de menos de 5 nm, los cristales γ -alúmina recién formados ya no son capaces de formar una capa continua que cubre la superficie de aluminio.

En consecuencia, al comienzo de la **etapa II** (alrededor de 550 °C) se produce un aumento de la tasa de oxidación y como posteriormente la porosidad de la capa óxido disminuye, la tasa de oxidación disminuye también. Al final de la etapa II, alrededor de 650 °C, se forma una capa policristalina de γ -alúmina y cubre toda la superficie del aluminio.

Durante la **etapa III** (de aproximadamente 650-1 050 °C) el crecimiento de γ -alúmina continúa a una tasa que está limitada por la difusión hacia el interior de los aniones de oxígeno a lo largo bordes de grano (Ruano, Wadsworth, & Sherby, 2003). El crecimiento de la capa de γ -alúmina puede ir acompañado de las transformaciones de fase en otros polimorfos de transición, tales como δ -alúmina y θ -alúmina. Debido a la similitud en la densidad de estos polimorfos con γ -alúmina (Levin et al., 1997), tales transiciones no afectan a la velocidad de oxidación de modo significativo. A suficientemente alta temperatura los cristales polimorfos de alúmina se desestabilizan y se comienzan a convertir en α -alúmina, que indica el final de la Etapa III. Cuando los primeros cristales α -alúmina comienzan a formarse al final de la etapa III, el espesor de la capa de γ -alúmina disminuye debido a la mayor densidad de la fase α -alúmina y la velocidad de oxidación aumenta momentáneamente.

La **etapa IV** se considera que comienza cuando la escala de óxido se transforma por completo a α -alúmina, a unos 1 050 °C. Una vez que la mayor parte de la capa de óxido se transforma en cristales gruesos y densos de α -alúmina se obtiene una cobertura continua policristalina, la difusión del límite de grano se ralentiza y la velocidad de oxidación disminuye rápidamente.

(Coker, 2013) estudió la oxidación del aluminio en una atmosfera de aire de alta pureza, mediante análisis termogravimétrico que realizó a diferentes temperaturas. Las imágenes del microscopio electrónico resultantes se representan en la Figura 2.16.

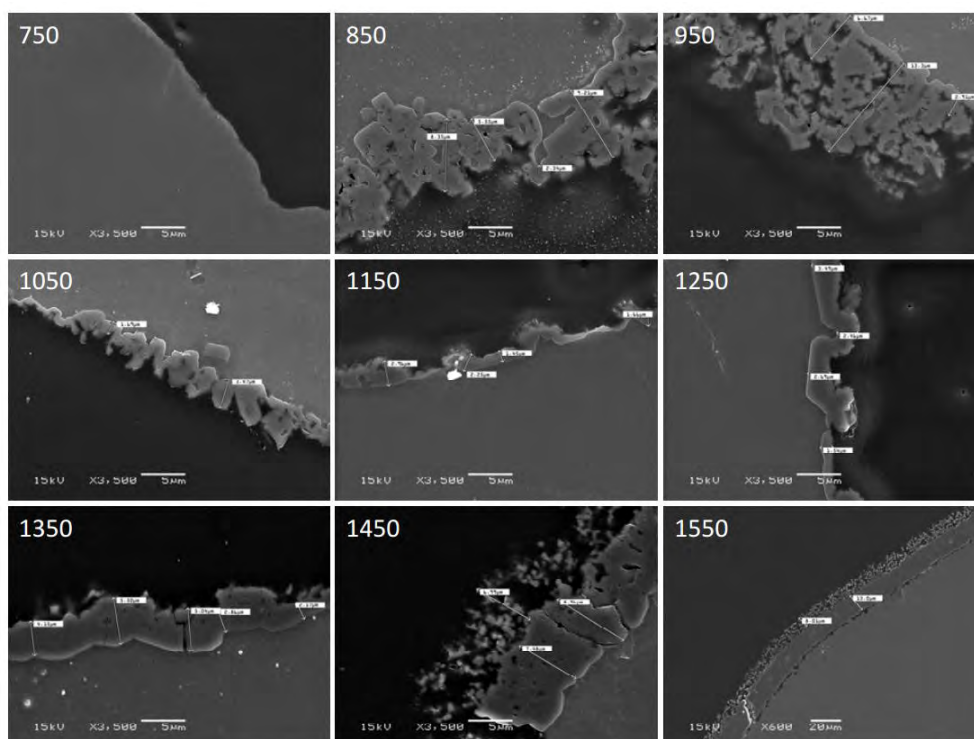


Figura 2.16. Imágenes MEB de secciones transversales de muestras de aluminio después de la oxidación en aire según la temperatura indicada (en °C), fuente: (Coker, 2013).

2.2.1.5. Oxidación del Cobalto

El cobalto forma dos óxidos: el CoO y el Co_3O_4 . El primero de los dos es un semiconductor de tipo-p en donde los cationes y los electrones migran a través de las vacantes de cationes y los agujeros de electrones (Mrowec & Przybylski, 1977).

Mrowec y Przybylski investigaron la oxidación de cobalto entre 940 y 1300 °C, a la presión de oxígeno entre $6,58 \times 10^{-4}$ y 0,658 atm. Los resultados se representan en la Figura 2.17 donde se observó la formación de capas de CoO y Co_3O_4 sobre el cobalto después de 10 horas en oxígeno a 750 °C, tal como ilustra la Figura 2.18.

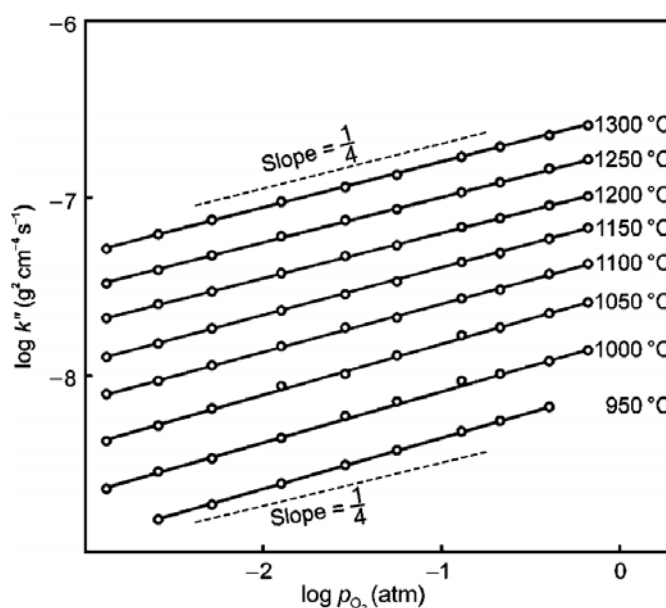


Figura 2.17. Constante de velocidad parabólica para la oxidación de cobalto a CoO en varias presiones de oxígeno y temperaturas parciales, determinadas por Mrowec y Przybylski, fuente: (Mrowec & Przybylski, 1977).

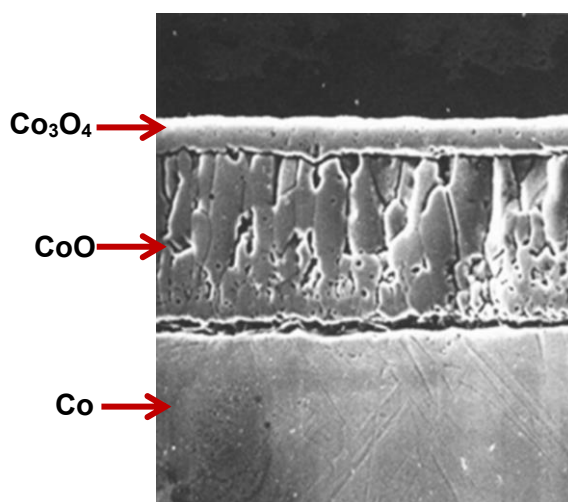


Figura 2.18. Capas de CoO y Co_3O_4 formadas sobre el cobalto después de 10 h en oxígeno a 750 °C, fuente: (Birks et al., 2006).

2.2.1.6. Oxidación del Circonio

El Circonio tiene dos estructuras cristalográficas, una fase- α (estructura hexagonal) y una fase- β (cúbico centrado en caras). La transformación de zirconio puro de fase- α a fase- β se produce a $863 \pm 5^\circ\text{C}$ y la temperatura de fusión es de $1852 \pm 2^\circ\text{C}$ (Figura 2.19).

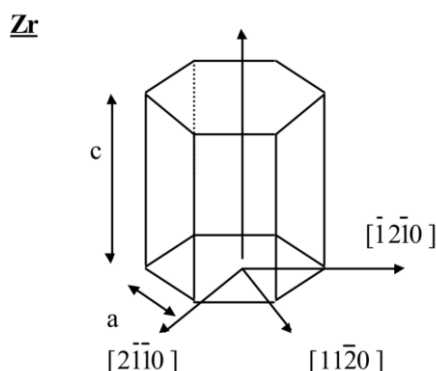


Figura 2.19. Estructura hexagonal del Zr, fuente: (Oskarsson, 2000).

Debido a la gran afinidad del circonio con el oxígeno no es difícil evitar que se forme una capa de óxido delgada de 2-5 nm (Hatano, Sugisaki, Kitano, & Hayashi, 2000), incluso a temperatura ambiente. Esta capa tiene una alta tasa de nucleación y el tamaño de granos de óxido es muy pequeño. A temperatura ambiente y baja presión, tres sub-óxidos de Zr_2O , de ZrO y Zr_2O_3 se combinan con ZrO_2 para formar esa capa inicialmente en la superficie, en condiciones de una atmósfera de oxígeno y vapor de agua (Nishino, Krauss, Lin, & Gruen, 1996). Este óxido inicial, cuando se expone a elevadas temperaturas en un ambiente con vapor de agua se caracteriza por un tamaño de grano pequeño, típicamente menos de 5 nm (Sabol, McDonald, & Airey, 1974), tal como se puede ver en la Figura 2.20.

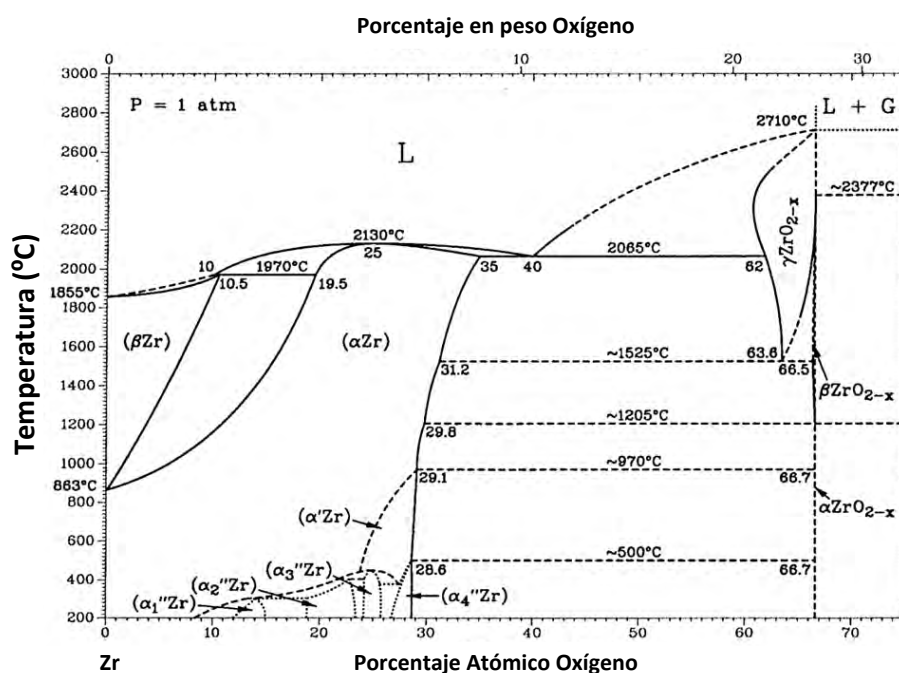


Figura 2.20. Diagrama de fase Zr-O, fuente: (Okamoto & Massalski, 1994).

La transformación de fase a partir de metal a óxido es seguido de una expansión de volumen de aproximadamente 50-60%. El ZrO_2 se presenta en tres modificaciones cristalográficas a presión normal. Estas son: monoclinica, tetragonal y cúbica, tal como se puede ilustra en la Figura 2.21.

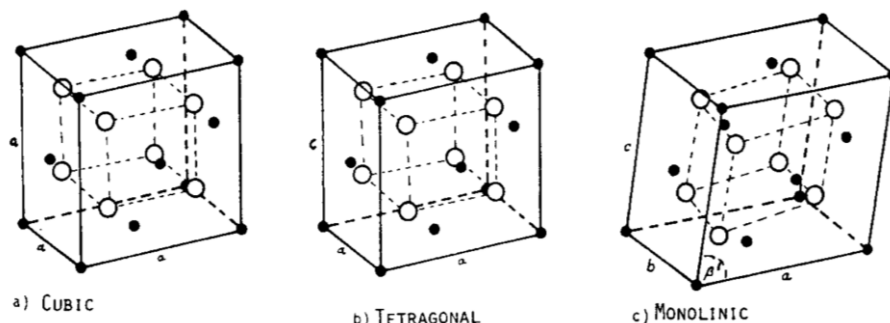


Figura 2.21. Las tres modificaciones cristalográficas de ZrO_2 a presión normal, fuente: [(Sharif Damra, 2009), (Heuer & Rühle, 1984)].

La tasa de crecimiento inicial del ZrO_2 disminuye con el tiempo hasta un punto de transición, después del cual la tasa de crecimiento es lineal con el tiempo, tal como se ilustra en la Figura 2.22. El comportamiento que describe la velocidad de oxidación con el tiempo se expresa mediante la Ecuación 2.16 según (Hillner, 1977), donde (ΔW) es la ganancia en masa, (k) la constante de oxidación, (t) el tiempo y (n) es una constante con valores de $n=0.25-0.6$ durante el crecimiento inicial y $n=1$ a partir del punto de transición.

$$\Delta W \approx k \cdot t^n$$

Ecuación 2.16

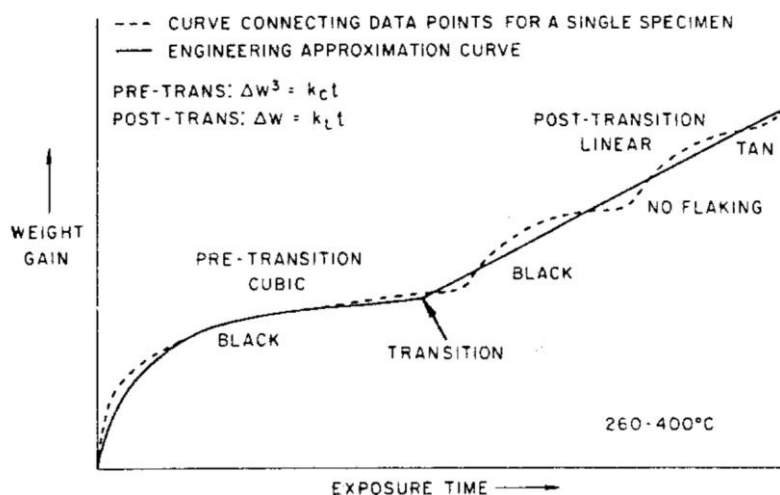


Figura 2.22. Gráfica sobre la tasa de crecimiento del ZrO_2 , fuente: (Hillner, 1977).

Para mejorar las propiedades de circonio es aleado con estaño (Sn), hierro (Fe), cromo (Cr), níquel (Ni) y con niobio (Nb), como es el caso de los reactores CANDU según (Oskarsson, 2000). En estos reactores nucleares refrigerados por agua ligera, las dos aleaciones de uso más frecuente son: Zircaloy-2 y Zircaloy-4.

A modo resumen, la Tabla 2.1 ilustra los óxidos formados por diferentes metales puros y sus propiedades.

Óxidos formados por elementos puros y sus propiedades

Oxide	Structure	Melting point, °C	Boiling point, °C	Molar volume, cm ³	Volume ratio (oxide/metal)
α -Al ₂ O ₃	D5 ₁ (corundum)	2015	2980	25.7	1.28
γ -Al ₂ O ₃	(defect spinel)	$\gamma \rightarrow \alpha$...	26.1	1.31
BaO	B1 (NaCl)	1923	~2000	26.8	0.69
BaO ₂	Tetragonal (CaC ₂)	450	d.800	34.1	0.87
BeO	Br (ZnS)	2530	~3900	8.3	1.70
CaO	B1 (NaCl)	2580	2850	16.6	0.64
CaO ₂	CII (CaC ₂)	...	d.275	24.7	0.95
CdO	B1 (NaCl)	~1400	d.900	18.5	1.42
Ce ₂ O ₃	D5 ₂ (La ₂ O ₃)	1692	...	47.8	1.15
CeO ₂	CI (CaF ₂)	~2600	...	24.1	1.17
CoO	B1 (NaCl)	1935	...	11.6	1.74
Co ₂ O ₃	Hexagonal	...	d.895	32.0	2.40
Co ₃ O ₄	HI ₁ (spinel)	\rightarrow CoO	...	39.7	1.98
Cr ₂ O ₃	D5 ₁ (α -Al ₂ O ₃)	2435	4000	29.2	2.02
Cr ₂ O	Hexagonal (CdCl ₂)	...	d.400	66.3	0.47
Cr ₂ O ₃	Cubic (Th ₃ P ₄)	400	650	70.1	0.50
CuO	B26 monoclinic	1326	...	12.3	1.72
Cu ₂ O	C3 cubic	1235	d.1800	23.8	1.67
FeO	B1 (NaCl)	1420	...	12.6	1.78 on α -iron
α -Fe ₂ O ₃	D5 ₁ (Haematite)	1565	...	30.5	2.15 on α -iron
γ -Fe ₂ O ₃	D5 ₇ cubic	1457	...	31.5	2.22 on α -iron
Fe ₃ O ₄	HI ₁ (spinel)	...	d. 1538	44.7	2.10 on α -iron
Ga ₂ O ₃	Monoclinic	1900	...	31.9	1.35
HfO ₂	Cubic	2812	~5400	21.7	1.62
In ₂ O ₃	D5 ₃ (Sc ₂ O ₃)	...	d.850	38.7	1.23
IrO ₂	C4 (TiO ₂)	...	d.1100	19.1	2.23
La ₂ O ₃	D5 ₃ (Sc ₂ O ₃)	...	d.850	38.7	1.23
Li ₂ O	CI (CaF ₂)	~1700	1200	14.8	0.57
MgO	B1 (NaCl)	2800	3600	11.3	0.80
MnO	B1 (NaCl)	13.0	1.77
MnO ₂	C4 (TiO ₂)	...	d.535	17.3	2.37
Mn ₂ O ₃	D5 ₃ (Sc ₂ O ₃)	...	d.1080	35.1	2.40
Mn ₃ O ₄	HI ₁ (spinel)	1705	...	47.1	2.14
MoO ₃	Orthorhombic	795	...	30.7	3.27
Na ₂ O	CI (CaF ₂)	Subl. 1275	...	27.3	0.57
Nb ₂ O ₅	Monoclinic	1460	...	59.5	2.74
Nd ₂ O ₃	Hexagonal	~1900	...	46.5	1.13
NiO	B1 (NaCl)	1990	...	11.2	1.70
PbO	B10 tetragonal	888	...	23.4	1.28
Pb ₃ O ₄	Tetragonal	...	d.500	75.3	1.37
PdO	B17 tetragonal	870	...	14.1	1.59
PtO	B17 (PdO)	...	d.550	14.2	1.56
Rb ₂ O ₃	(Th ₃ P ₄)	489	...	62.0	0.56
ReO ₂	Monoclinic	...	d.1000	19.1	2.16
Rh ₂ O ₃	D5 ₁ (α -Al ₂ O ₃)	...	d.1100	31.0	1.87
SiO	Cubic	~1700	1880	20.7	1.72
SnO	B10 (PbO)	...	d.1080	20.9	1.26
SnO ₂	C ₄ (TiO ₂)	1127	...	20.9	1.26
SrO	B1 (NaCl)	2430	~3000	22.0	0.65
Ta ₂ O ₅	Triclinic	1800	...	53.9	2.47
TeO ₂	C ₄ (TiO ₂)	733	1245	28.1	1.38
ThO ₂	CI (CaF ₂)	3050	4400	26.8	1.35
TiO	B1 (NaCl)	1750	~3000	13.0	1.22
TiO ₂	C4 (Rutile)	1830	~2700	18.8	1.76
Ti ₂ O ₃	D5 ₁ (α -Al ₂ O ₃)	...	d.2130	31.3	1.47
Ti ₂ O ₃	D5 ₃ (Sc ₂ O ₃)	717	d.875	44.8	1.30
UO ₂	CI (CaF ₂)	2500	...	24.6	1.97
U ₃ O ₈	Hexagonal	...	d.1300	101.5	2.71
VO ₂	C4 (TiO ₂)	1967	...	19.1	2.29
V ₂ O ₃	D5 ₁ (α -Al ₂ O ₃)	1970	...	30.8	1.85
V ₂ O ₅	D8 ₇ Orthorhombic	690	d.1750	54.2	3.25
WO ₂	C4 (TiO ₂)	~1550	~1430	17.8	1.87
B-WO ₃	Orthorhombic	1473	...	32.4	3.39
W ₂ O ₃	Triclinic	Sub.~850	~1530	29.8	3.12
Y ₂ O ₃	D5 ₃ (Sc ₂ O ₃)	2410	...	45.1	1.13
ZnO	B3 (wurtzite)	1975	...	14.5	1.58
ZrO ₂	C4 ₃ monoclinic	2715	...	22.0	1.57

Tabla 2.1. Óxidos formados por elementos puros y sus propiedades.

2.2.2. OXIDACIÓN DE ALEACIONES

(C Wagner, 1959) clasificó los diferentes tipos de oxidación de aleaciones de acuerdo con las morfologías de reacción. (Wood & Scott, 1986) también realizaron una clasificación de las formaciones más típicas que se dan en la oxidación de aleaciones tal como se representa en la Figura 2.23.

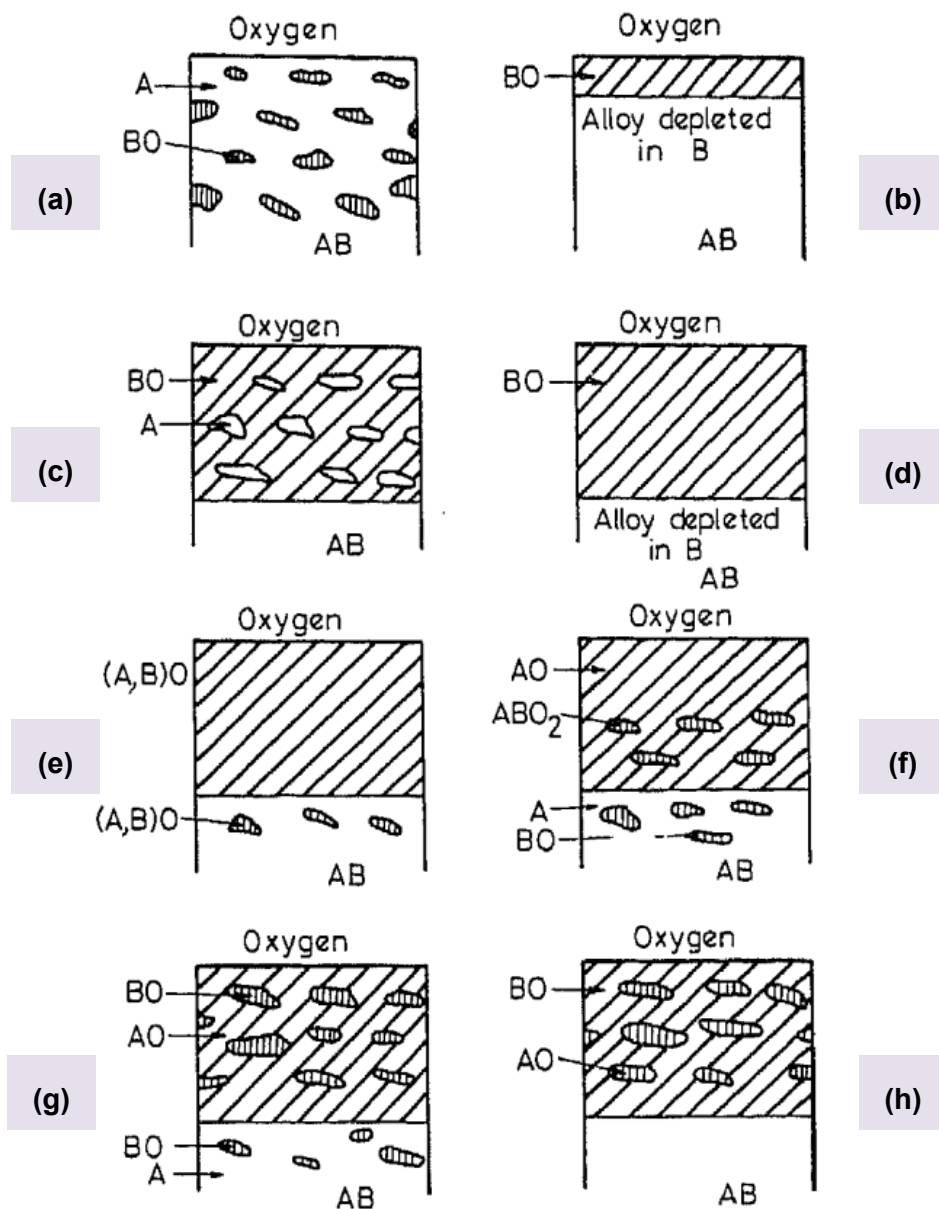


Figura 2.23. (a) Sólo se oxida el elemento con menor porcentaje B, formando un óxido BO interno en la matriz de A; (b) sólo se oxida el elemento con menor porcentaje B, formando un óxido BO externo sobre la aleación AB, empobrecida de B; (c) sólo se oxida el elemento con mayor porcentaje B, formando un óxido BO con partículas de A en su matriz; (d) sólo se oxida el elemento con mayor porcentaje B, formando un óxido (A,B) externo sobre la aleación AB, empobrecida de B; (e) A y B se oxidan formando (A, B)O; (f) A y B se oxidan formando ABO₂ disperso en la matriz AO; (g) A y el componente con menor porcentaje B se oxidan formando óxidos insolubles; (h) A y el componente con mayor porcentaje B se oxidan formando óxidos insolubles con AO en la matriz BO, fuente: (Wood & Scott, 1986).

El mecanismo de oxidación de las aleaciones sea relativamente complejo en comparación con el de los metales puros. Existen varios factores que determinan el efecto de la adición de aleantes en el proceso de oxidación:

- La naturaleza de los elementos añadidos.
- La solubilidad de los mismos en el soluto.
- Su afinidad por el oxígeno y la estabilidad termodinámica de sus óxidos.
- La movilidad o difusividad del metal en la fase oxidada.

En función de este último factor, la capa formada en una aleación puede ser:

- Una mezcla de óxidos formados por varios elementos de aleación.
- Un único óxido formado por un elemento de aleación concreto.
- Una capa externa de óxido, mixto o no, con otra interior de óxidos de ciertos elementos.

Los diferentes tipos de oxidación que pueden tener lugar en las aleaciones pueden ser:

- **Oxidación general:** los óxidos de todos los elementos se forman en la fase inicial (oxidación transitoria), que es seguida por el crecimiento de aquellos de mayor estabilidad.
- **Oxidación selectiva** de uno de los constituyentes, lo cual puede proteger a la aleación de oxidación posterior, aunque puede suponer el agotamiento de dicho elemento de la matriz. Este hecho podría producir, en caso de dañarse la capa de óxido, una excesiva velocidad de crecimiento de otros óxidos, no protectores y la posterior **oxidación catastrófica**.
- **Oxidación interna** se define como la formación de precipitados en el seno de una aleación, esta formación de óxidos puede conducir a la formación de subcapas. El oxígeno se difunde en la aleación y forma los óxidos más estables de uno, o más, de sus elementos constituyentes. La oxidación interna se produce sólo si la difusión hacia el exterior de los elementos activos es menor que la difusión interna del oxígeno. Como en el ejemplo de la Figura 2.24 donde se muestra la zona de oxidación interna de Al_2O_3 formada en una aleación IN625 cuando fue sometida a oxidación a una temperatura de 1 000 °C según los estudios de (Trindade, Krupp, & Christ, 2008).

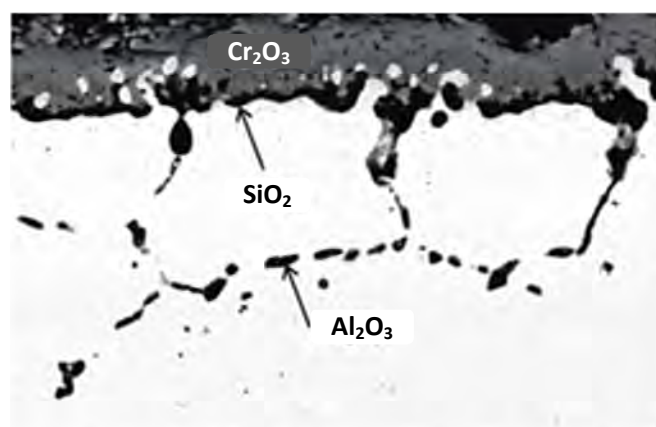


Figura 2.24. Zona de oxidación interna de Al_2O_3 formada en una aleación IN625 cuando fue sometida a oxidación a una temperatura de 1000°C, fuente: (Trindade et al., 2008).

2.2.2.1. Oxidación de aleaciones Pt-Ni.

Este grupo incluye bases de aleación, tales como Au, Ag, Pt, etc., que no forman óxidos estables en condiciones normales con elementos de aleación, tales como Cu, Ni, Fe, Co, Cr, Al, Ti, In, Be, etc., que sí forman óxidos estables. Sin embargo, a presión parcial reducida de oxígeno, esos metales, tales como Cu, Ni, y Co, que tienen sólo óxidos estables en cantidad moderada, pueden comportarse como metales nobles. Un ejemplo útil de esta clase de aleación es el sistema Pt-Ni. La migración hacia el exterior de Ni forma una capa continua sobre el NiO en la superficie de la aleación (Velho & Bartlett, 1972).

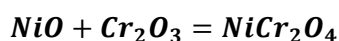
2.2.2.2. Oxidación de aleaciones base níquel, hierro y cobalto.

Estas aleaciones forman la base para la mayoría de las aleaciones comerciales a alta temperatura. Consisten en una base de Ni, Fe, o Co, que forma un óxido moderadamente estable y un elemento de aleación de Cr, Al, o Si, que forma un óxido altamente estable.

2.2.2.3. Oxidación de aleaciones Ni-Cr.

Las aleaciones de Ni-Cr con bajo contenido de Cr muestran una oxidación interna de Cr formando concentraciones de Cr_2O_3 dentro de una matriz de Ni casi puro. Se forma una capa exterior de NiO con una capa interna, a veces porosa, de NiO que contiene precipitados de NiCr_2O_4 como se muestra en la

Figura 2.25. El NiO de la capa dúplex más interna contiene iones de Cr en solución en equilibrio con NiCr_2O_4 . El Cr_2O_3 reacciona con el NiO y forma NiCr_2O_4 según la Ecuación 2.17 (Wood, Wright, Hodgkiess, & Whittle, 1970).



Ecuación 2.17

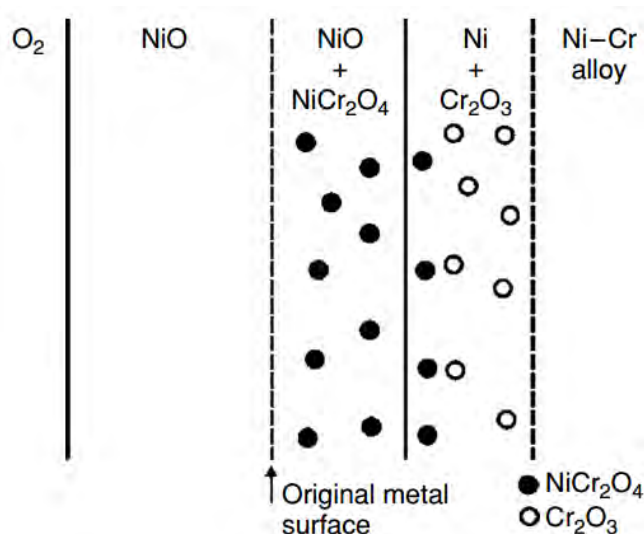


Figura 2.25. Diagrama esquemático de la morfología de oxidación de una aleación Ni-Cr, fuente: (Birks et al., 2006).

2.2.2.4. Oxidación de aleaciones Fe-Cr.

Tal como se puede observar en el diagrama de fases Fe-Cr-O de la Figura 2.26, cuando hay un bajo contenido de Cr, no se observa una zona de oxidación interna. Esto se debe a la tasa de oxidación externa es muy rápida y el espesor de la zona interna de oxidación es insignificamente pequeña. Los óxidos de Fe_2O_3 y Cr_2O_3 muestran una serie continua de soluciones sólidas. El hierro y los óxidos de cromo reaccionan para formar espinelas que forman soluciones sólidas con Fe_3O_4 . Además, según la variación del porcentaje en peso de Cr se forman diferentes óxidos según la Figura 2.27.

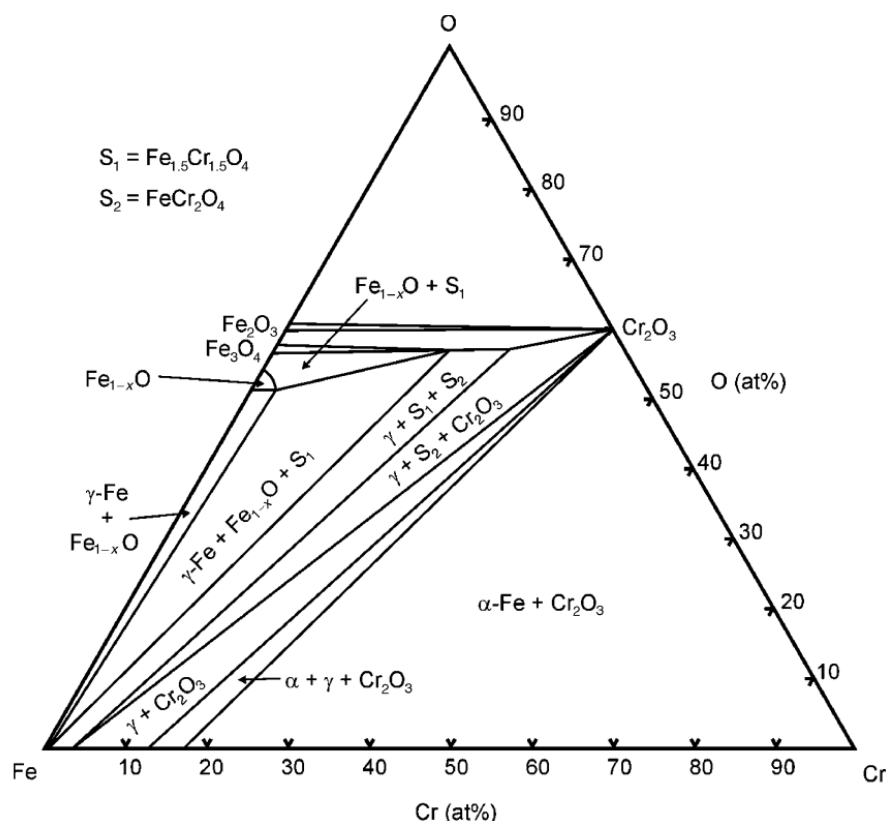


Figura 2.26. Diagrama de fases Fe-Cr-O en 1200 °C, fuente: (Birks et al., 2006).

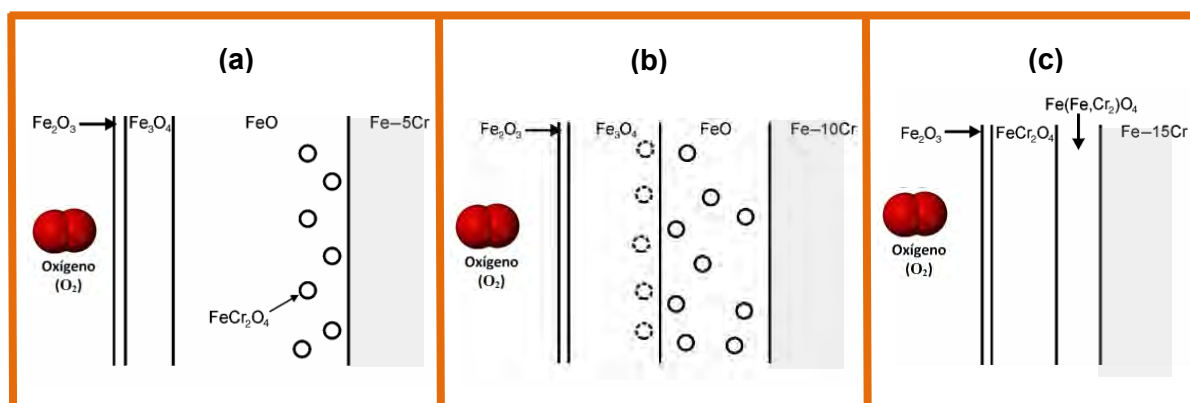


Figura 2.27. Diagramas esquemáticos de las morfologías de las capas formadas en (a) Fe-5%Cr, (b) Fe-10%Cr y (c) Fe-15%Cr, fuente: (Birks et al., 2006).

La Figura 2.28 muestra la gráfica que representa la tasa de oxidación y las capas de óxidos formadas en muestras de acero al carbono variando el porcentaje en peso de cromo. El estudio fue realizado a 1 000 °C, a 0.13 atm de presión de oxígeno, donde se observó que tal como aumentaba el porcentaje del contenido en Cr, disminuía la tasa de oxidación de la aleación Fe-Cr.

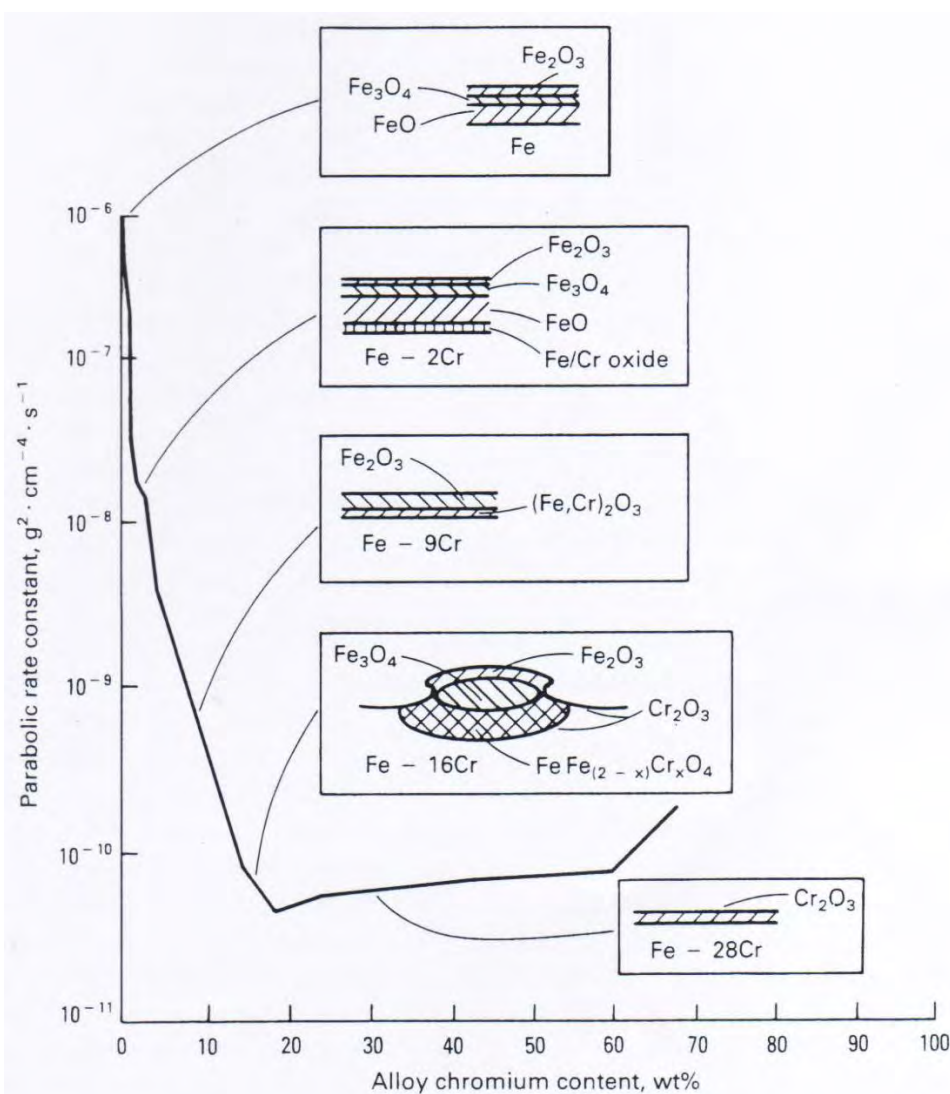


Figura 2.28. Gráfica representativa de la tasa de oxidación y las capas de óxidos formadas, en muestras de acero al carbono variando el porcentaje en peso de cromo (basadas en estudios a 1000 °C, a 0,13 atm de presión de oxígeno), fuente: (Lai, 2007).

2.2.2.5. Oxidación de aleaciones Co-Cr.

La oxidación de las aleaciones de Co-Cr es cualitativamente similar a la de las aleaciones de Ni-Cr. Sin embargo, el contenido crítico Cr que se requiere para desarrollar una capa de óxido de cromo externo en las aleaciones Co-Cr es sustancialmente más alta debido a un coeficiente de interdifusión de aleación bajo (Wood & Scott, 1986). Como resultado, las aleaciones de base-Co diseñadas para la resistencia a la oxidación deben contener del orden de 30% en peso de Cr.

2.2.2.6. Oxidación de aleaciones MCrAlY

Cuando un recubrimiento MCrAlY se expone a altas temperaturas, reacciona el oxígeno presente en la atmósfera provocando el fenómeno de la oxidación (Pereira Falcon, 2015). Debido a la gran cantidad de aluminio en su composición, se forma alúmina en preferencia a otros óxidos, debido a su baja tasa de crecimiento y su gran adherencia (Wright & Evans, 1999). El comportamiento de oxidación a alta temperatura del recubrimiento MCrAlY puede ser muy influenciado tanto por sus propiedades, como por la porosidad generada y la oxidación de los constituyentes MCrAlY durante el proceso de deposición (Serghini & Dallaire, 2000).

La resistencia a la oxidación puede definirse como la capacidad de un material de protegerse de la degradación o deterioro ante la atmosfera (principalmente de oxígeno) que lo rodea. En el caso de la oxidación a alta temperatura la protección puede obtenerse por al bloqueo de la difusión de oxígeno hacia el interior del recubrimiento o sustrato, esto se logra con un óxido superficial denso, o con intercapas. La forma ideal sería limitar la oxidación del recubrimiento/sustrato a la velocidad de difusión en estado sólido del elemento que se difunde más rápido (ya sea a través del material en sí, o a través de los límites de grano).

En el caso de las aleaciones MCrAlY se ha comprobado que ésta resistencia a alta temperatura está relacionada con el comportamiento ante la corrosión. La combinación de níquel y aluminio presentes en las aleaciones NiCrAlY y NiCoCrAlY incrementan considerablemente la resistencia a la oxidación a alta temperatura, aunque reducen la resistencia a la corrosión. Mientras que elementos como el Co y el Cr mejoraran la resistencia a la corrosión, por ello un equilibrio de buena resistencia a la oxidación y buena resistencia a la corrosión se puede lograr con el uso de aleaciones CoNiCrAlY. Además, la presencia de Y mejora la adherencia y propiedades mecánicas de la cascarilla de óxido incrementando la resistencia a la oxidación.

La formación de alúmina es clave en la resistencia a la oxidación a alta temperatura de las aleaciones MCrAlY, su formación es debido al mecanismo de la difusión. Tal como se representa en la Figura 2.29, se produce la difusión de aniones de O hacia el interior y/o cationes de Al se difunden hacia el exterior, través de la superficie de la capa de Al_2O_3 (Bruce A Pint, Distefano, & Wright, 2006).

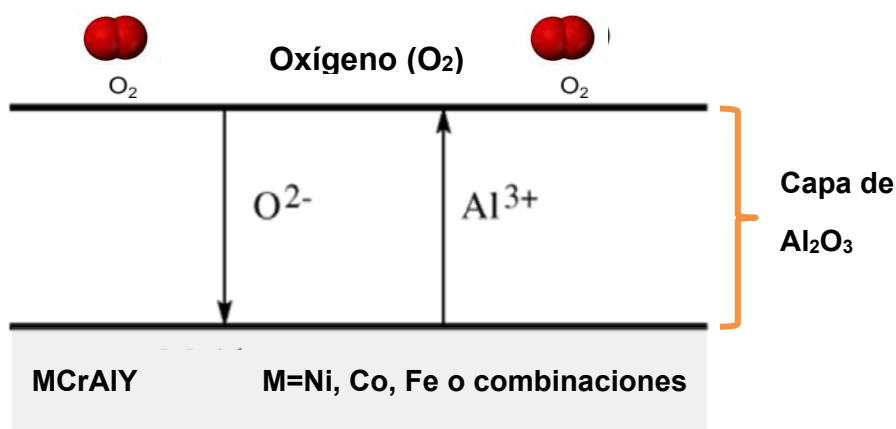


Figura 2.29. Esquema de la difusión de aniones de O y cationes de Al a través de la superficie de la capa de Al_2O_3 en aleaciones MCrAlY a alta temperatura, adaptado de la fuente: (Bruce A Pint et al., 2006).

En las aleaciones M-Cr-Al cuando son sometidas a oxidación, pueden presentar la formación de diferentes capas de óxidos, como se representa en la Figura 2.30 (Wood & Scott, 1986). En Figura 2.30a se forma una capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual es favorable, en la Figura 2.30b se forma una capa de Cr_2O_3 por encima de la capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual es aceptable y la Figura 2.30c donde el Cr_2O_3 forma una capa continua que rodea los óxidos internos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual es también aceptable, sin embargo desde la Figura 2.30d hasta la Figura 2.30h, se observa diferentes posibilidades en las cuales la capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede fracturarse.

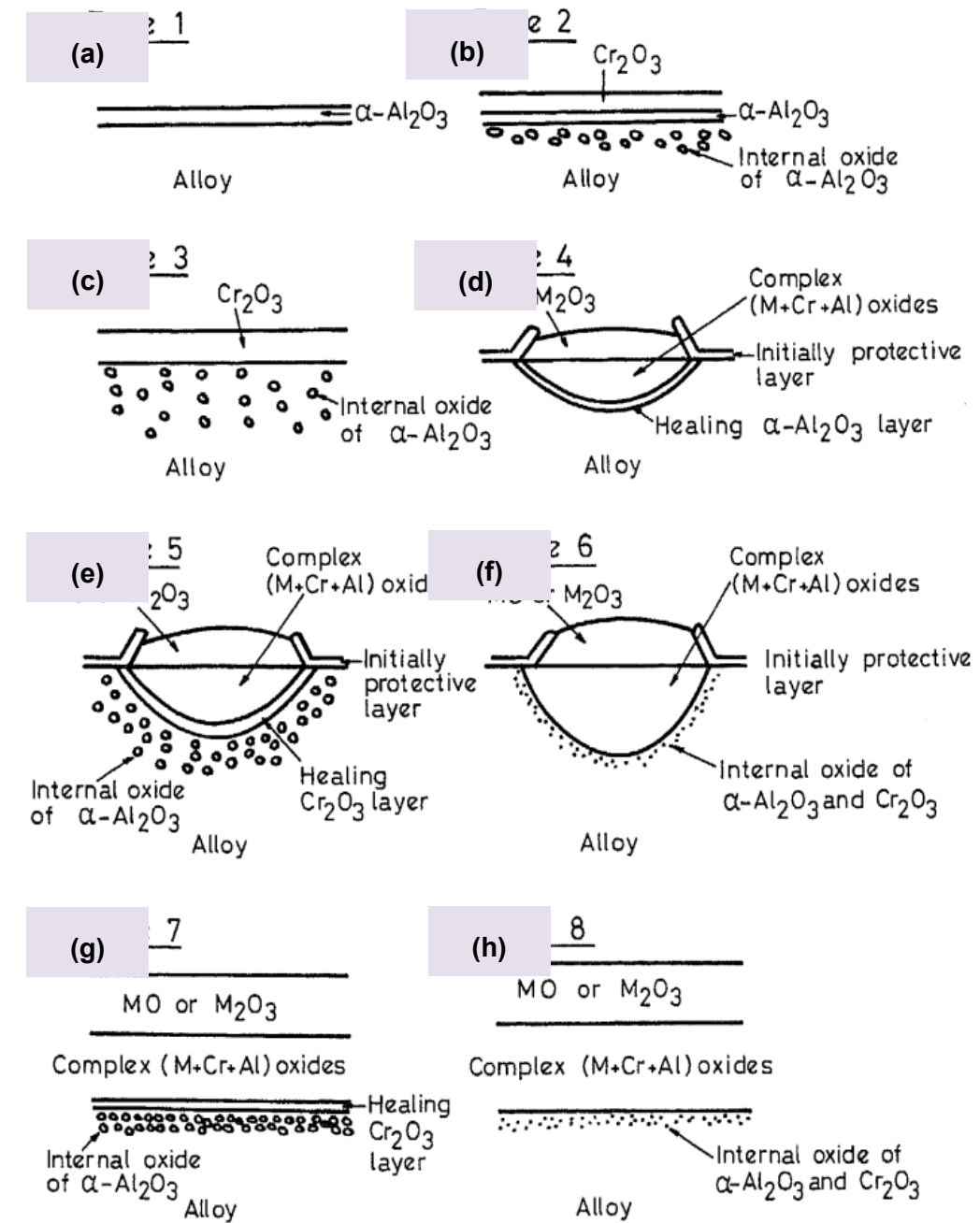


Figura 2.30. Diagrama esquemático de la morfología de las capas formadas en las aleaciones de Ni-Cr-Al, Co-Cr-Al, Fe-Cr-Al, fuente: (Wood & Scott, 1986).

2. 3. MATERIALES RESISTENTES A ALTAS TEMPERATURAS

Las aleaciones resistentes a alta temperatura se refieren a los materiales que proporcionan buenas propiedades mecánicas, resistencia al medio ambiente y estabilidad dentro del rango de temperatura de 260 a 1 200 °C. Por lo general, se han utilizado en aplicaciones donde tiene lugar una combustión como de fuente de calor, tal como son los motores compuestos por turbinas, motores alternativos, centrales eléctricas, hornos, etc... A fin de mantener la resistencia en estas condiciones, es necesario que sus microestructuras permanezcan estables a altas temperaturas de funcionamiento.

La mayor comprensión de los efectos de aleación y los avances en tecnología de fusión, han dado lugar a nuevas y mejores aleaciones para alta temperatura. La mayoría de tales aleaciones tienen suficientes cantidades de cromo (con o sin adiciones de aluminio o de silicio) para formar óxido de cromo (Cr_2O_3), alúmina (Al_2O_3), y/o óxido de sílice (Si_2O), que proporcionan resistencia a la degradación del medio ambiente. Sin embargo, los óxidos no pueden proteger contra la fluencia por el creep, la fatiga térmica o mecánica, el choque térmico, o la fragilidad. En condiciones de servicio real, el fallo de un componente/material es normalmente causado por una combinación de dos o más modos de ataque, que sinérgicamente puede acelerar la degradación.

Para realizar una comparativa de las características de los diferentes materiales resistentes a oxidación a alta temperatura se ha representado: el efecto de la temperatura sobre la resistencia a la tracción última de varios metales y aleaciones (Figura 2.31), el límite elástico de varios materiales en función de la temperatura a corto plazo (Figura 2.32), la tensión necesaria para producir la rotura a las 100 horas (Figura 2.33), y las temperaturas de servicio máximas resistentes a la fluencia de varios materiales (Figura 2.34).

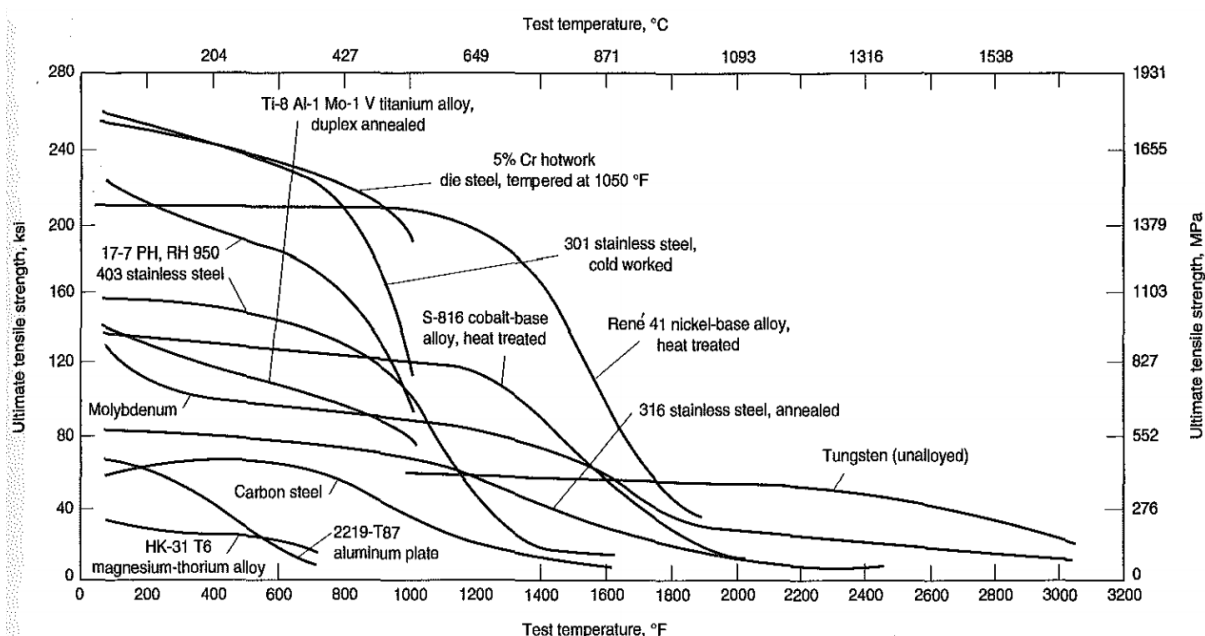


Figura 2.31. Efecto de la temperatura sobre la resistencia a la tracción última de varios metales y aleaciones, fuente: (Davis, 1997).

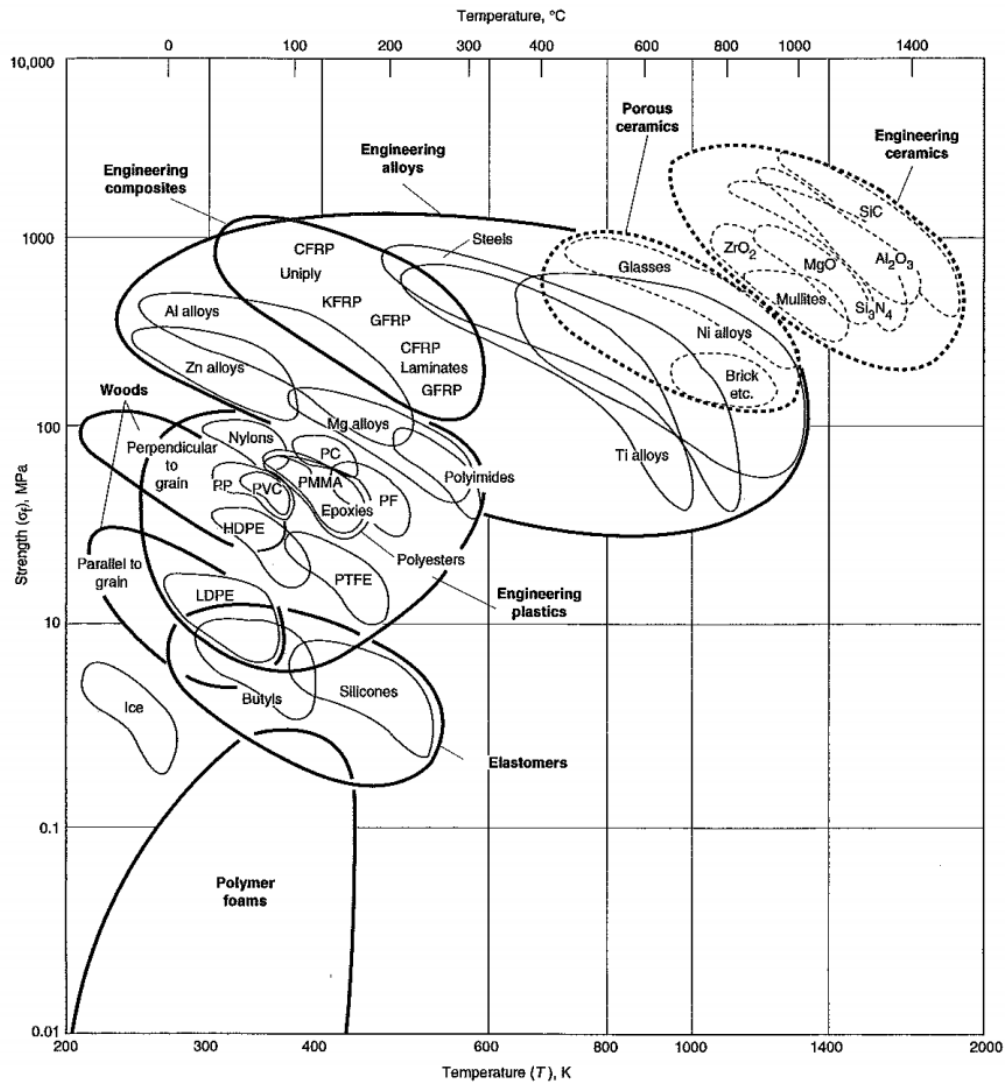


Figura 2.32. Diagrama del límite elástico de varios materiales en función de la temperatura, fuente: (Davis, 1997).

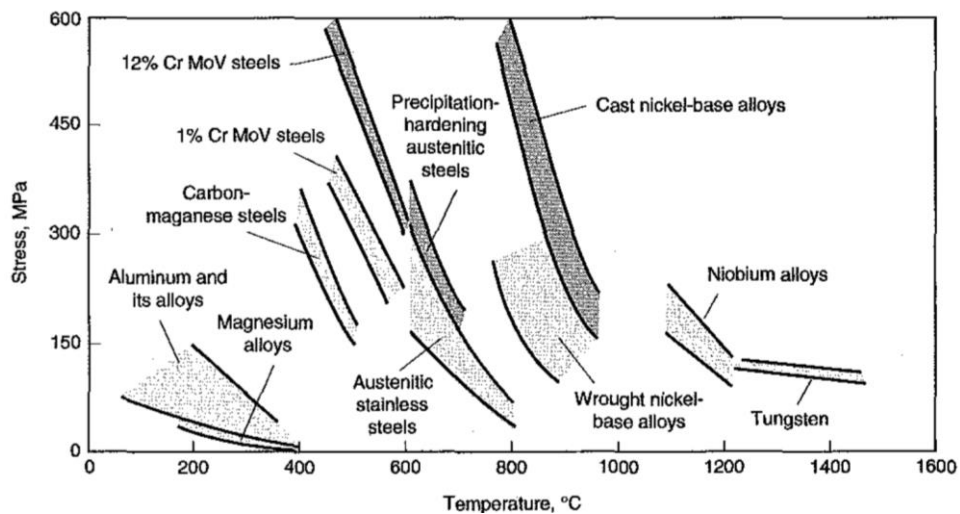


Figura 2.33. Tensión necesaria para producir la rotura a las 100 h en diversas aleaciones, fuente: (Davis, 1997).

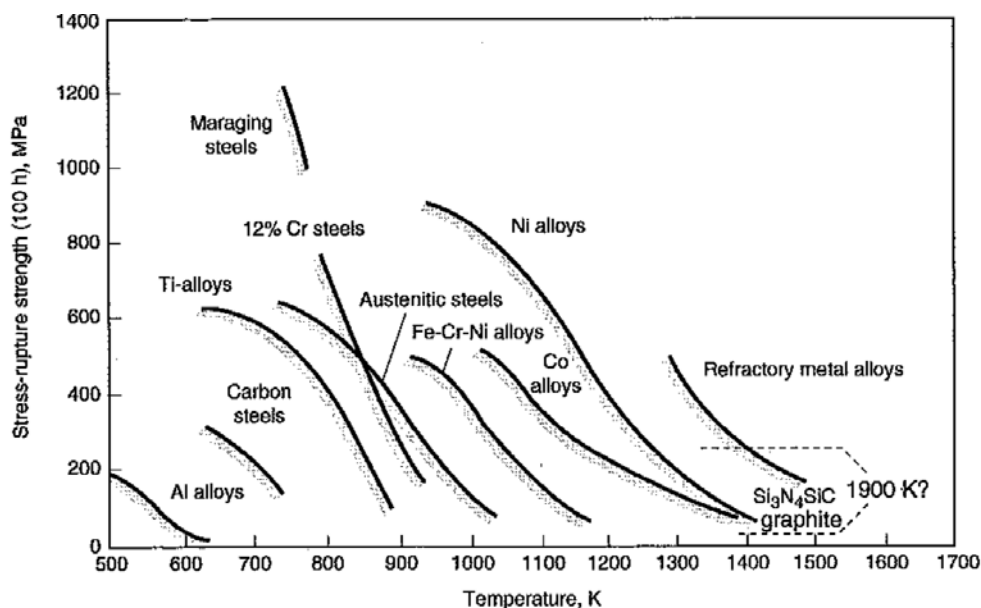


Figura 2.34. Temperaturas de servicio máximas sobre la resistencia a la fluencia de varios materiales, fuente: (Davis, 1997).

2.3.1. FUNDICIÓN Y ACEROS

2.3.1.1. Fundiciones

Las fundiciones son básicamente aleaciones de hierro, carbono y silicio que tienen propiedades resistentes a alta temperatura notablemente mejoradas por la adición de ciertos elementos en la aleación, sueltos o en combinación, principalmente cromo, níquel, molibdeno, aluminio y silicio en exceso de 3%. El silicio y el cromo aumentan la resistencia mediante la formación de una pequeña capa de óxido que es impermeable a atmósferas oxidantes. Ambos elementos reducen la tenacidad y resistencia al choque térmico del metal.

Aunque el níquel no afecta apreciablemente resistencia a la oxidación, sí que aumenta la tracción a temperatura elevada mediante la formación de una estructura austenítica que es significativamente más fuerte que las estructuras ferríticas a temperaturas superiores de 540 °C. El Molibdeno aumenta la resistencia a la tracción a altas temperaturas, tanto en aleaciones ferríticas y austeníticas. Las adiciones de aluminio son muy potentes en el aumento de la temperatura de equilibrio, pero afectan negativamente a las propiedades mecánicas a temperatura ambiente. Algunas fundiciones que se han utilizado con éxito a bajas tensiones de aplicación y alta temperatura han sido:

- Fundiciones con alto contenido en Silicio (de 4 a 6% Si), con o sin adiciones de molibdeno (de 0,2 a 2,5%), que se utiliza hasta 900 °C.
- Fundiciones austeníticas con níquel (de 18 a 34% de Ni con 0,5 a 5,5% Cr), utilizados hasta 815 °C.
- Fundiciones con alto contenido de Cr (de 12 a 39%), utilizados a temperaturas de hasta 1 040 °C.

Estas aleaciones se aplican en: camisas, colectores de escape, guías de válvulas, carcasas de turbinas de gas, cajas de turbocompresor, bomba de agua y aros de pistones.

2.3.1.2. Acero al carbono

El acero al carbono es el más usado en donde la corrosión u oxidación es relativamente leve. Se utiliza para aplicaciones en condensadores, intercambiadores de calor, calderas, intercambiadores de calor, etc. En general, posee un buen rendimiento en servicio y una buena capacidad de soldadura. Su uso generalizado es debido, tanto por sus propiedades a su coste relativamente bajo. El acero bajo en carbono contiene nominalmente 0,15% C y se utiliza en tuberías y diversas aplicaciones industriales.

Los aceros al carbono que contienen 0,35% C (máx), con contenido de manganeso que van desde 0,3 a 1,06%, se utilizan para las tuberías de forja a temperaturas ≤ 425 °C. Las temperaturas de hasta aproximadamente 540 °C solo pueden ser resistidas por períodos cortos. La Figura 2.35 representa el comportamiento a oxidación de muestras de acero al carbono a 430, 540, 650 y 760 °C.

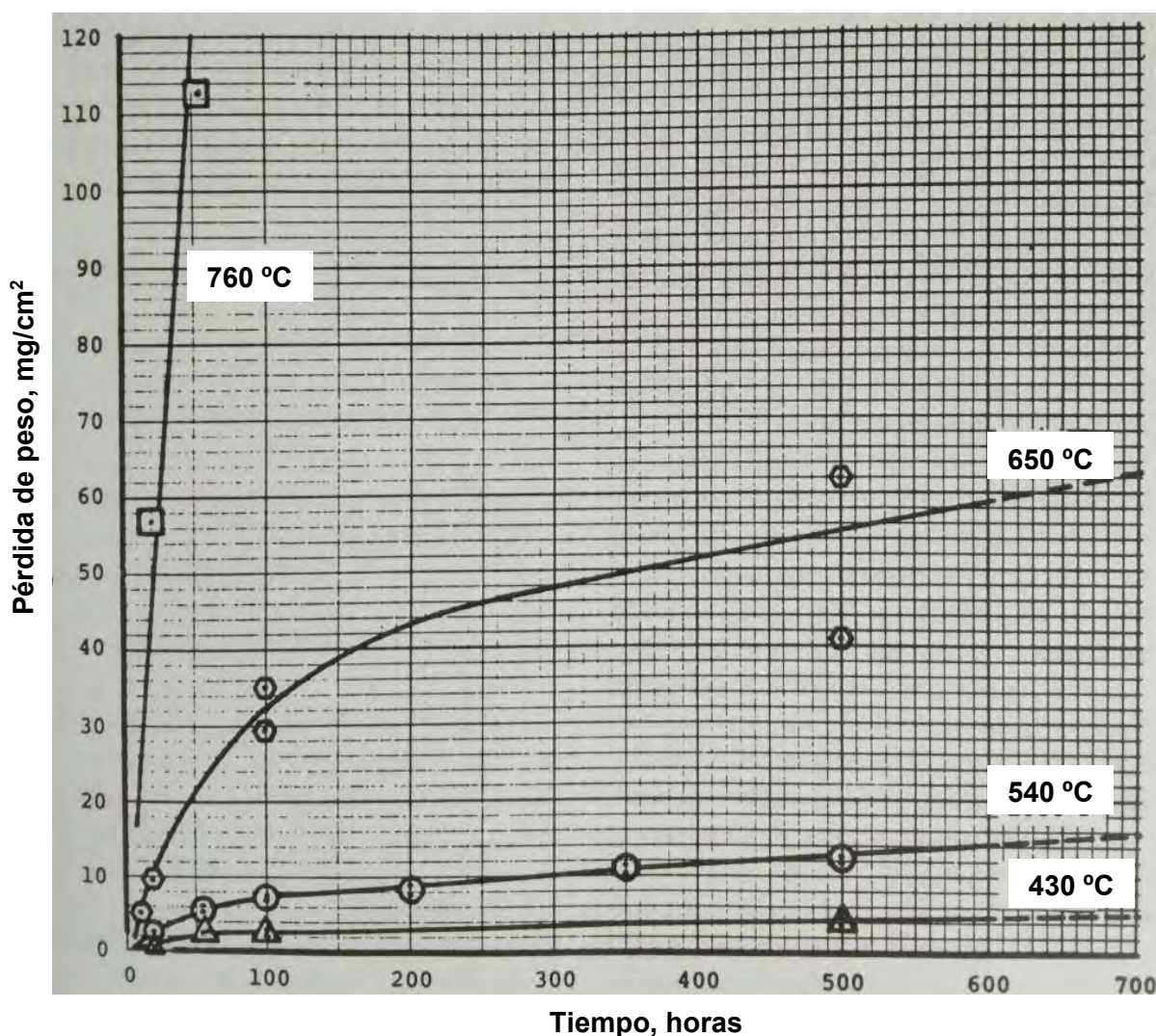


Figura 2.35. Comportamiento a oxidación de muestras de acero al carbono a 430, 540, 650 y 760 °C, fuente: (Lai, 2007).

2.3.1.3. Aceros al Molibdeno

Los aceros al molibdeno son aceros con 0,5% de Mo con un contenido de carbono de aproximadamente 0,2%. La adición de molibdeno aumenta la tracción en corto y reduce la velocidad de fluencia para una tensión y temperatura dada. La temperatura de servicio máxima para los aceros al carbono al molibdeno es de aproximadamente 450 °C.

2.3.1.4. Aceros al Cr-Mo

Los aceros de baja aleación resistentes a la fluencia por lo general contienen 0,5 a 1% Mo para mejorar la resistencia a la fluencia, junto con contenidos de cromo entre 0,5 a 9% para mejorar la resistencia a la corrosión, ductilidad y la resistencia contra la grafitización.

Pequeñas adiciones de formadores de carburos, tales como vanadio, niobio y titanio puede también ser añadidos para favorecer el fortalecimiento, precipitación y/o refinamiento de grano. Los tres tipos generales de aceros de baja aleación resistentes a la fluencia son:

- Los **aceros de Cr-Mo** que incluyen el 1% Cr-0,5% Mo y 1.25% Cr-0,5% Mo, son utilizados en ambientes a temperaturas de hasta 510 °C; el acero 2.25% Cr-1% Mo, es el más ampliamente empleado, se utiliza a temperaturas de hasta 620 °C; finalmente, los aceros 7% Cr-0,5% Mo y 9% Cr-1% Mo, son utilizados para soportar temperaturas de hasta 650 °C.
- Los **aceros de Cr-Mo-V** proporcionan resistencias de fluencia más altas y se utilizan en la aplicación en la que las tensiones de diseño admisibles pueden requerir deformaciones menos que 1% durante la vida útil de los componentes que operan a temperaturas de hasta 540 °C. El más común contiene 1% Cr, 1% Mo y 0,25% V.
- Los **aceros modificado Cr-Mo** que contienen diversos elementos de aleación tales como vanadio, niobio, titanio y boro. Se utilizan para secciones gruesas de componentes en ambientes que contienen hidrógeno y dependiendo del grado de concentración, pueden usarse a temperaturas de hasta 455 a 600 °C.

Los aceros de cromo-molibdeno son ampliamente utilizados para recipientes a presión y tuberías en las industrias de petróleo, gas, combustibles fósiles y centrales nucleares.

2.3.2. ACEROS INOXIDABLES

Materiales más altamente aleados tales como aceros inoxidable y otras aleaciones deben ser considerados cuando el entorno de servicio es severo e impide el uso de hierro fundido, acero al carbono, o aceros de bajas aleaciones. Los aceros inoxidable para aplicaciones de temperatura elevada se dividen en ferríticos, martensíticos y austeníticos. Ofrecen una buena combinación de alta resistencia a la corrosión y resistencia mecánica a alta temperatura en cualquier grupo de aleación.

Los **aceros inoxidable ferríticos** tienen buena resistencia a la oxidación a temperatura elevada y se utilizan principalmente en aplicaciones resistentes a la corrosión. El acero inoxidable 17% Cr, Tipo 430, se utiliza en aplicaciones que requieren la oxidación y resistencia a la corrosión hasta 815 °C. El acero inoxidable 27% Cr, tipo 446, se utiliza en aplicaciones sometidas a temperaturas de entre 870 y 1 095 °C.

Los aceros inoxidables martensíticos contienen en su composición 12% Cr, molibdeno (hasta a 3%) y/o de tungsteno (hasta 3,5%) para una mayor resistencia a temperaturas elevadas. Otros elementos, tales como vanadio, niobio y el nitrógeno se pueden añadir en pequeña cantidad para el fortalecimiento adicional y poderse utilizar a temperaturas de hasta 650 °C.

Los aceros inoxidables austeníticos son esencialmente aleaciones de hierro, cromo y níquel. Es el acero más resistente en servicio por encima de aproximadamente 540 °C.

El **acero inoxidable tipo 304** es el grado más común de los aceros de cromo-níquel austeníticos que se utilizan para la manipulación de muchos materiales corrosivos o resistir la oxidación severa. Tiene una excelente resistencia a la corrosión y la oxidación, se utiliza con frecuencia a temperaturas de hasta 815 °C, en tuberías de vapor, tubos de calderas de alta presión, calentadores y refinerías de petróleo (Habib, Damra, Saura, Cervera, & Bellés, 2011).

El **acero inoxidable tipo 316**, que contiene molibdeno, se utiliza para conseguir una alta resistencia en servicio hasta aproximadamente 815 °C y puede resistir la oxidación hasta aproximadamente 900 °C. Sin embargo por encima de esta temperatura, el molibdeno forma un óxido que lo hace volatilizar y da lugar a una rápida oxidación del acero.

Los aceros inoxidables tipos 309 y 310 se utilizan para soportar temperaturas de servicio por encima de unos 870 °C y contienen aproximadamente 23 a 25% Cr. Estos aceros tienen la mejor resistencia a alta temperatura de los aceros inoxidables austeníticos a esas temperaturas, debido a su contenido en cromo, pueden ser utilizados en aplicaciones donde puede existir corrosión u oxidación extrema.

El **acero inoxidable tipo 330** altamente aleado consigue los límites de servicio más altos de los aceros inoxidables, ya que posee una elevada resistencia a la oxidación. Esta aleación, que contiene 19% de Cr, 25% de Ni y 1,0% de Si, es apto para el servicio continuo a temperatura de hasta 1150 °C.

2.3.3. ALEACIONES BASE Ni, Fe-Ni y Co

Las aleaciones base Ni, Fe-Ni y Co se utilizan para soportar temperaturas de servicio superiores a los 540 °C. Las aleaciones base níquel pueden clasificarse según formen Cr_2O_3 o alúmina como capa pasiva protectora. Estas últimas poseen una mayor resistencia a oxidación a altas temperaturas mientras que mantienen una resistencia mecánica y al creep suficientes para la mayoría de aplicaciones.

Como se indica en la Figura 2.36, ningún otro sistema de aleación tiene una mejor combinación de resistencia a oxidación a alta temperatura y la resistencia de rotura por fatiga, a temperaturas superiores a 1040 °C. La resistencia a la oxidación de la mayoría estas aleaciones es excelente a temperatura cerca de los 870 °C y por debajo de la misma.

Los recubrimientos pueden mejorar aún más la resistencia a la corrosión a alta temperatura. La Figura 2.37 representa la relación entre la resistencia a la temperatura máxima de servicio y el año aproximado de introducción del material. Finalmente, la Figura 2.38 representa la resistencia específica para diversas aleaciones de base titanio y de base níquel.

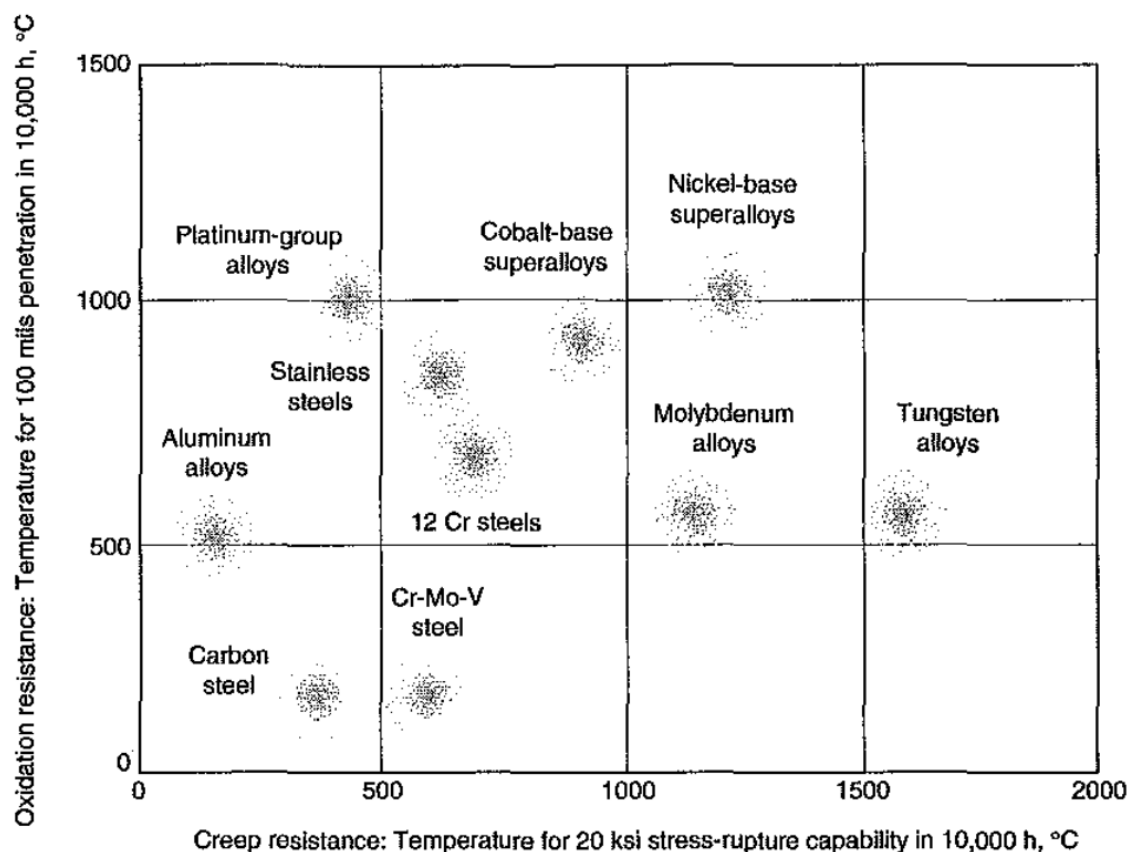


Figura 2.36. Relación entre oxidación/tensión de rotura relativa en distintas aleaciones, fuente: (Davis, 1997).

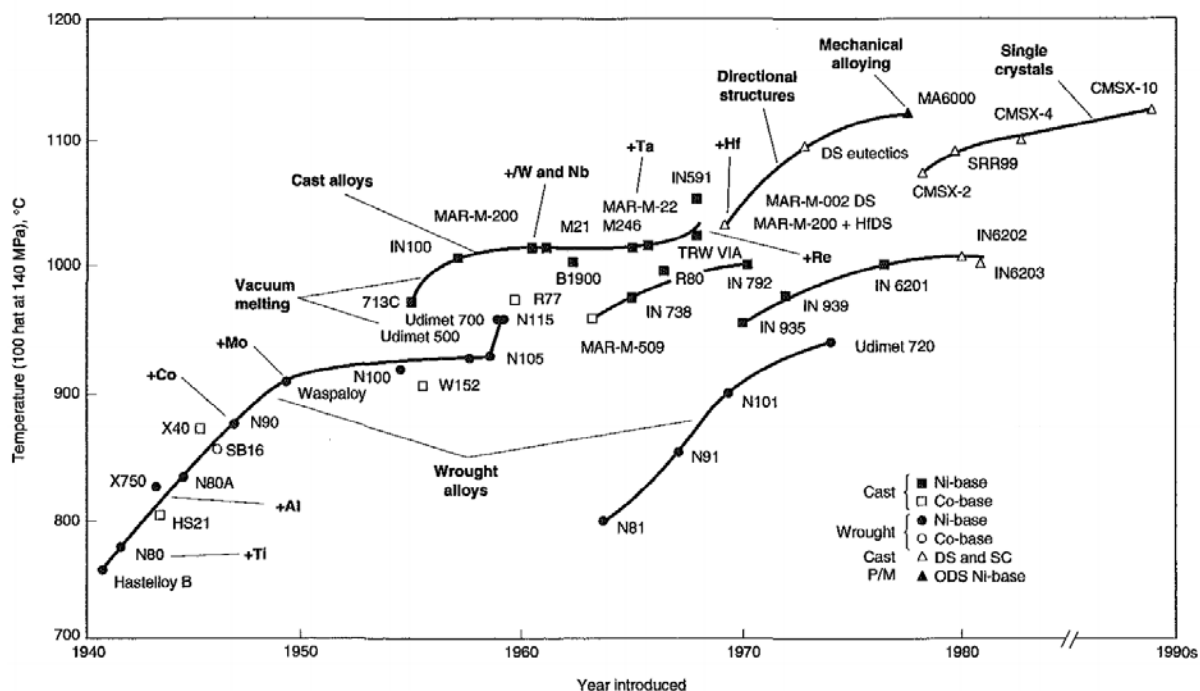


Figura 2.37. Relación entre la resistencia a la temperatura máxima de servicio y el año aproximado de introducción del material, fuente: (Davis, 1997).

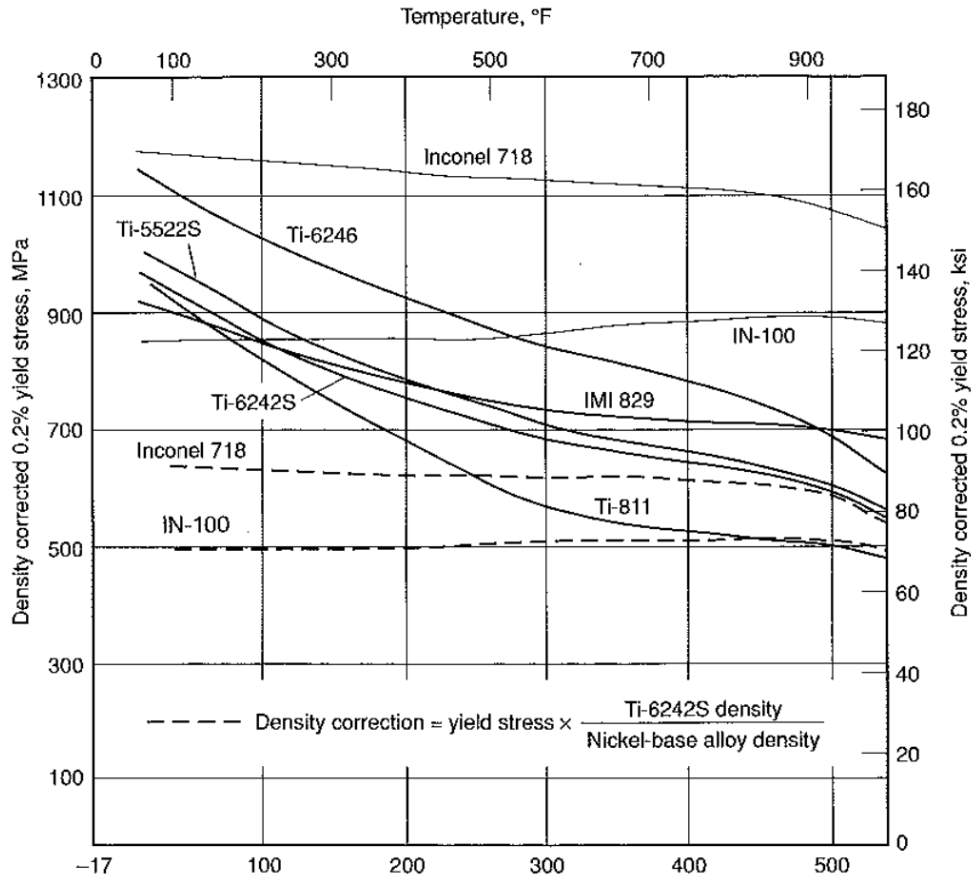


Figura 2.38. Resistencia específica para diversas aleaciones de base titanio y de base níquel, fuente: (Davis, 1997).

2.3.4. MATERIALES REFRACTARIOS NO METÁLICOS

Las **cerámicas** ofrecen la resistencia a la oxidación posiblemente a temperaturas de cerca de 1650 °C, junto con una baja densidad y excelente resistencia a la corrosión. Desafortunadamente, estas cerámicas son también frágiles y propensas al choque térmico.

El tratamiento de la cerámica también es bastante costoso. Sin embargo, la tenacidad y la resistencia al choque térmico de nitruro de silicio (Si_3N_4) y su capacidad para formar capas protectoras de SiO_2 hace que sea un candidato para ser aplicado en turbinas o aplicaciones de motores diesel.

El **carburo de silicio (SiC)** tiene propiedades similares. Algunas de sus aplicaciones son en intercambiadores de calor y componentes de los hornos.

Óxidos, tales como **alúmina (Al_2O_3)** y **zirconia (ZrO_2)**, también se utilizan para aplicaciones a alta temperatura. La zirconia se ha utilizado en servicio como un recubrimiento de barrera térmica en cámaras de combustión de las aeronaves.

Materiales compuestos de matriz cerámica también muestran un gran potencial por su excelente resistencia a alta temperatura, a la oxidación y al choque térmico, como es el caso del SiCW reforzado con Si_3N_4 . Este es un material líder candidato para los componentes de la secciones con mayor temperatura de servicio de los motores.

2.3.5. METALES REFRACTARIOS

Los metales refractarios son aquellos cuya temperatura de fusión es significativamente más alta que la del resto de metales y además poseen alta resistencia a elevadas temperaturas. A continuación se describen las principales características de los más utilizados.

2.3.5.1. Niobio

Es un metal con una temperatura de fusión de 2470 °C y con una gran resistencia a corrosión a alta temperatura. Para incrementar todavía más esta propiedad se puede alea con tungsteno, molibdeno, circonio, tántalo, circonio o carbono. Posee una gran afinidad por el oxígeno, aunque éste forma una película de Nb_2O_5 que lo protege parcialmente y limita su velocidad de penetración.

En un estudio de (G. Zhu, Wang, Lu, Wu, & Feng, 2015) el MoSi_2 fue microaleado con Nb mostró una alta resistencia a la flexión a temperatura ambiente, manteniendo excelentes propiedades a alta temperatura. Sin embargo, cuando el contenido de Nb aumenta, los productos de oxidación se vuelven complejos y el SiO_2 se mezcla con MoO_3 y Nb_2O_5 , lo cual no es tan beneficioso para la resistencia de la aleación.

2.3.5.2. Tántalo

El tántalo presenta pasivación en el momento que se forma una capa superficial de óxido tantálico (Ta_2O_5), que no es volátil por debajo de los 1 370 °C. Es un óxido extremadamente adherente y algo poroso. El tántalo absorbe oxígeno y níquel a temperaturas del orden de los 500 °C, y los almacena en una posición intersticial modificando las propiedades mecánicas.

La industria química lo utiliza para la fabricación de contenedores, tuberías, alambiques, agitadores, etc. También se aplica en la construcción de álabes de turbinas de vapor, toberas, válvulas, intercambiadores de calor, etc.

(S.-J. Park, Seo, Yoo, Jeong, & Jang, 2015) estudiaron el efecto del Al y Ta en la oxidación de alta temperatura de aleaciones de Ni-8Cr-9.5Co-2.5Mo-6W-(4-5)Al-2Ti-(3-6)Ta-0.1C-0.01B (porcentaje en peso%) a 850 °C y 1 000 °C. La resistencia a la oxidación mejoró con un incremento en el contenido de Al en la aleación a ambas temperaturas, aunque eso dependía de la concentración Ta a 850 °C. La formación de una capa continua de Al_2O_3 continua a 850 °C se dificultaba por la presencia de Ta, sin embargo, se redujo la velocidad de oxidación a 1000 °C o cuando su concentración era mayor de 5% en peso a 850 °C.

2.3.5.3. Renio

El renio es uno de los metales más densos que existen, ya que su densidad de 21 020 kg/m³. Es un elemento que permanece estable hasta 400 °C, ya que a partir de esta temperatura produce heptaóxidos. Las adiciones de renio pueden mejorar considerablemente la resistencia a la oxidación a alta temperatura de los sistemas MCrAlY. Aún más importante, sin embargo, es la mejora que proporciona en la resistencia a la fatiga de ciclo térmico hasta la posible iniciación de grietas (Czech, Schmitz, & Stamm, 1994).

2.3.5.4. Molibdeno

El molibdeno es resistente a la corrosión ya que se pasiva formando una capa de trióxido de molibdeno (MoO_3), aunque empieza a sublimar a partir de los 500 °C. Sin embargo, a los 770 °C la velocidad de destrucción es igual a la de formación de esta capa. El molibdeno tiene como defecto la fácil oxidación a temperaturas superiores a 600 °C y en su fragilidad en frío.

La aleación de molibdeno de mayor importancia tecnológica es la aleación TZM de alta resistencia mecánica y a alta temperatura. Este material se obtiene tanto por técnicas pulvimetalúrgicas, como por colada. Sus usos más extendidos son: matrices para colada de aluminio, magnesio, zinc y acero, toberas de cohetes, matrices de estampación, barreras térmicas en hornos, herramientas de corte, etc. (Smolik, Petti, & Schuetz, 2000).

2.3.5.5. Tungsteno

Su temperatura de fusión es de 3410 °C, el tungsteno en condiciones oxidantes forma una capa superficial de trióxido de tungsteno (WO_3). La oxidación sigue una ley parabólica desde los 700 a los 1000 °C, al principio crece a velocidad elevada, pero va disminuyendo a medida que transcurre el tiempo. Sus aplicaciones principales se encuentran en el ámbito de las altas temperaturas en filamentos para lámparas de incandescencia, electrodos para soldadura o bujías de encendido, así como elementos de calentamiento, toberas de reactores y naves espaciales (Kalinchak, Orlovskaya, & Gryzunova, 2003).

Para aplicaciones de resistencia al desgaste, R. Liu, Wu, Kapoor, Yao, & Collier estudiaron la aleación llamada Stellite, que consistía en una aleación de Co-Cr con alto contenido en W, en la cual se produjo una elevada formación de carburos $(\text{W,Co})_6\text{C}/\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$ que mejoraron la resistencia al desgaste de la aleación a temperatura ambiente. Sin embargo, debido a la oxidación severa de $(\text{W, Co})_6\text{C}/\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$, la aleación se fragilizaba y perdía $(\text{W,Co})\text{O}_4$, con lo cual un excesivo contenido de W en aleaciones Stellite no beneficiaba la resistencia al desgaste a alta temperatura (R. Liu, Wu, Kapoor, Yao, & Collier, 2015).

2.3.5.6. Circonio

El circonio tiene una gran resistencia mecánica hasta los 500 °C. A temperatura ambiente presenta una estructura cristalina hexagonal compacta, α -Zr. El circonio forma una delgada y compacta capa de óxido, circonio pasivado y por lo tanto inerte. Es un material resistente a la corrosión, elevada plasticidad y temperatura de fusión, maleable y no le afectan los ácidos clorhídrico y nítrico, ni ningún álcali en cualquier concentración y temperatura.

Generalmente, en torno a un 90% del circonio consumido se utiliza aleado, como el caso de la aleación, zircaloy, que se utiliza en reactores nucleares, debido su resistencia a la corrosión y su muy baja sección de captura de neutrones. También se emplean aleaciones con níquel en la industria química por su resistencia frente a sustancias corrosivas, especialmente para válvulas, bombas, tuberías e intercambiadores de calor.

Fukumoto, Suzuki, Hara, & Narita experimentaron la mejora de la resistencia a la oxidación cíclica de un aluminuro de Níquel por la deposición de Zr, seguido por la deposición de Al. (Fukumoto, Suzuki, Hara, & Narita, 2009). Uno de los motivos de ese aumento de la resistencia a la oxidación fue la presencia de Zr, ya que mejoró la formación de la capa de Al_2O_3 .

2.3.6. CERMETS

Los materiales compuestos de matriz metálica se obtienen mediante la adición de cargas cerámicas de refuerzo dispersas en la matriz metálica. Los materiales compuestos tienen un gran interés porque poseen características propias tanto de las cerámicas como de los metales. De hecho los materiales compuestos con matriz metálica pueden combinar la alta dureza de las cerámicas con la tenacidad y ductilidad de los metales. Según el tipo de partículas de refuerzo, es posible ajustar las propiedades del material según las necesidades a afrontar en su servicio: mejora de las propiedades mecánicas, de la resistencia a la corrosión y al desgaste, del comportamiento a alta temperatura, de la resistencia al choque térmico, etc. Los tipos de materiales de refuerzo según su forma se clasifican en: fibras continuas, fibras discontinuas y partículas (Clyne & Withers, 1995).

Los metales resistentes a alta temperatura se pueden reforzar mediante la adición de óxidos metálicos, cerámicos o refractarios al mismo. La incorporación de metales resistentes a alta temperatura en los materiales de cerámica o de óxidos metálicos refractarios, pueden aumentar la adhesión del material cerámico u óxido de metal refractario a un sustrato de metal, para proporcionar recubrimientos refractarios resistentes a altas temperaturas en tales sustratos metálicos.

Óxidos cerámicos como Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 y Y_2O_3 se han utilizado como elementos de refuerzo en recubrimientos de matriz metálica para mejorar la resistencia a la erosión, la cavitación y la corrosión [(Matthews, Hyland, & James, 2003), (Knuuttila, Ahmaniemi, & Mäntylä, 1999)]. Diferentes tipos de materiales compuestos, sus propiedades y sus aplicaciones, se representan en la Tabla 2.2.

Material Combination	Composite	Main property	Application
Metal/Plastic	MCrAlY + Polyester	Controlled Porosity	Abradable Coating
Mixture of Metals	Superalloy powder + Braze Material	Controlled Braze filler content	Wide Gap Brazing
Cermet	MCrAlY + Al_2O_3	Thermal conductivity	Oxidation + Erosion Protection
Metal/Refractory	Ti + TiB_2	Decrease sputter yield	Low-Z Coating
Refractory/Metal	Cr_3C_2 + NiCr	Reduce carbon loss, increase Ductility	Abrasion protection
Refractory/Refractory	non-stabilized and stabilized Oxides	Increase thermal fatigue	T B C

Tabla 2.2. Principales materiales compuestos, sus propiedades y sus aplicaciones, fuente: (Zhou, 1986).

(Phillips, 1976) patentó una composición de cermet con partículas de Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 y Cr_2O_3 , para ser aplicado como aislante eléctrico resistente a alta temperatura en convertidores termoiónicos, diodos, equipos de gasificación de carbón, recalentadores y similares. La buena resistencia al choque térmico, de muy alta resistencia a la oxidación fue debido a la formación de capas de Cr_2O_3 alrededor de cada una de las partículas de metal.

2. 4. RECUBRIMIENTOS RESISTENTES A ALTAS TEMPERATURAS.

El objetivo del uso de recubrimientos a altas temperaturas, puede ser tanto para proteger la superficie de un material económico, pero degradable, como en el caso de tubos de intercambiadores de calor, como para proteger la superficie de una aleación que se ha desarrollado para soportar fuertes cargas pero no tiene suficiente resistencia a oxidación a alta temperatura. Se aplican en los sistemas de generación de energía mediante calderas de vapor, que suelen ser producidos por los combustibles fósiles; y en turbinas de gas, que se utilizan para las aeronaves o en la propulsión de barcos (Jones & Stern, 1996). El propósito general de los recubrimientos protectores es proporcionar un depósito adicional de un elemento (Al, Cr, Si), que puede reaccionar con el oxígeno para formar una óxido superficial protector (Birks et al., 2006).

2.4.1. TIPOS DE RECUBRIMIENTOS RESISTENTES A ALTAS TEMPERATURAS

2.4.1.1. ALEACIONES Ni-Cr

Las aleaciones con base Ni-Cr, Co-Cr o Fe-Cr son resistentes a la oxidación a alta temperatura, sin embargo pueden ser mejoradas por la adición de óxidos estables en su composición según (Nagai & Okabayashi, 1981). La aleación Ni-20Cr es la base de muchas aleaciones utilizadas para ciertas aplicaciones a alta temperatura, aunque también hay una tendencia a utilizar de aleaciones tipo Fe-20Cr por su precio.

En la aleación Ni-20Cr se forman capas de Cr_2O_3 , que son finas y protectoras y capas de óxidos de níquel, de menor protección y crecimiento rápido (Kunioshi, Correa, & Ramanathan, 2006). Durante la formación de NiO, el Cr se oxida internamente formando precipitados en la aleación. Cuando el periodo de oxidación se alarga, la oxidación interna del cromo forma las capas de Cr_2O_3 en la interfase entre sustrato y capa de óxido, disminuyendo la velocidad de corrosión.

2.4.1.2. Aleaciones base hierro

Las aleaciones Fe-Cr-Al (cuya morfología se puede observar en la Figura 2.40) y Fe-Cr-Al-Y han aumentado su utilización para aplicaciones a alta temperatura (Tolpygo, Clarke, & Murphy, 2001). Una de las razones es la formación de una capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, altamente protectora, durante las reacciones de oxidación en estas condiciones (Badini & Laurella, 2001).

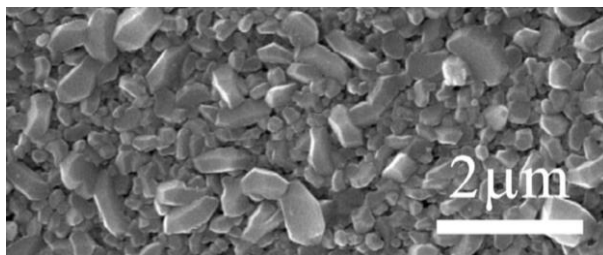


Figura 2.40. Imagen MEB de la morfología de la superficie de la aleación FeCrAl sometida a corrosión a 360 °C en un autoclave estático con agua durante 240 días, fuente: (D. J. Park et al., 2015).

Según los estudios de (B A Pint, Unocic, & Terrani, 2015), la aleación comercial 720 base FeCrAl, aumentó la resistencia a corrosión a alta temperatura debido a la adición de Ti. Una de las causas fue la formación de óxidos con alto porcentaje de Ti y Al_2O_3 (Figura 2.41).

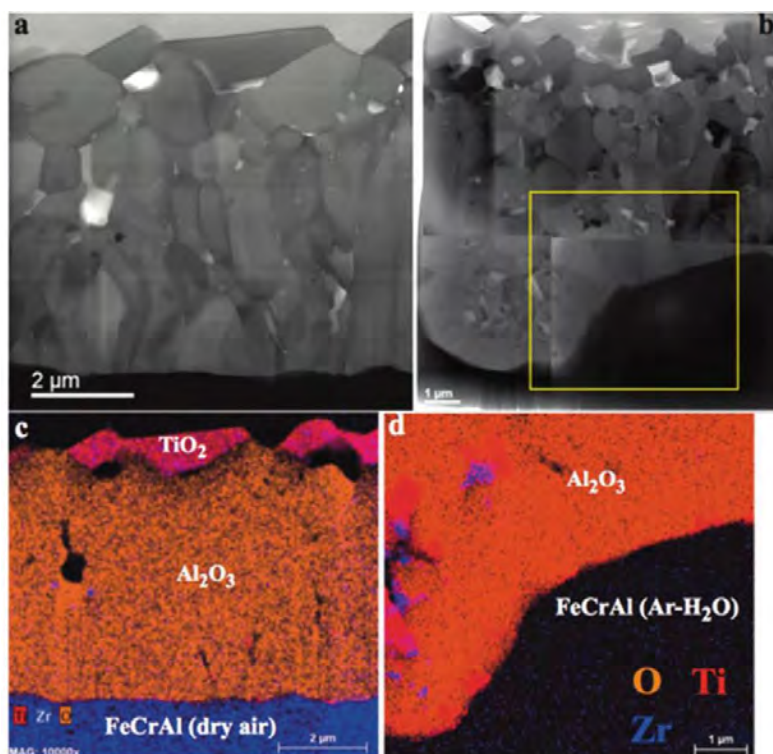


Figura 2.41. Imágenes de la capa de óxidos formados sobre la aleación 720 después de 24 horas a 1 200 °C en (a) aire seco y (b) Ar-50% H_2O con EDS de (a) en (c) y el recuadro de (b) en (d), fuente: (B A Pint et al., 2015).

2.4.1.3. Aleaciones base Ni y Co (MCrAlY)

Los recubrimientos MCrAlY (M de Ni y/o Co) se aplican en gran medida por su resistencia a la oxidación a alta temperatura y a la corrosión en caliente para proteger los materiales de base. Según (Reed, 2006) las diferentes razones del uso de MCrAlY son:

- Los recubrimientos de MCrAlY pueden proteger materiales de sustrato de la oxidación a alta temperatura y de la corrosión en caliente mediante la formación de capas de óxido protectoras en los recubrimientos.
- La composición del recubrimiento se puede adaptar según las diversas necesidades de aplicación.
- El espesor del recubrimiento puede variar fácilmente según la demanda.
- Muchas técnicas de deposición o proyección térmica están disponibles para la aplicación de los recubrimientos MCrAlY.
- Los recubrimientos de MCrAlY pueden tener una buena combinación de resistencia y ductilidad a alta temperatura.
- En un sistema TBC, el uso de recubrimiento de MCrAlY como capa de unión puede mejorar la resistencia de la unión entre la capa cerámica y los materiales metálicos de manera significativa.

Tradicionalmente, "MCrAlY" se ha utilizado generalmente para nombrar las aleaciones o recubrimientos que contienen Cr, Al e Y con Ni y/o Co como los elementos de base. En tales recubrimientos, el Y actúa como elemento reactivo a alta temperatura y juega un papel importante en la formación de la capa de alúmina y la capa de adherencia sobre los recubrimientos.

Los recubrimientos "MCrAlX" se adaptan para reforzar los efectos de otros elementos de aleación, además de Y, es decir, los elementos de "X", como el silicio, tántalo, rutenio, iridio y otros, con el fin de diseñar recubrimientos MCrAlX (Warnes, 2003). Mediante la optimización de las concentraciones de los elementos X, la resistencia a la oxidación a altas temperaturas y la ductilidad del recubrimiento pueden ser mejoradas (Yuan, 2014).

La Figura 2.42 muestra que las composiciones de MCrAlY van desde el NiCrAlY con gran porcentaje en Ni, cuya resistencia a la oxidación es mayor (Jena & Chaturvedi, 1984), hasta recubrimientos como el CoCrAlY, con alto porcentaje en cobalto y en cromo.

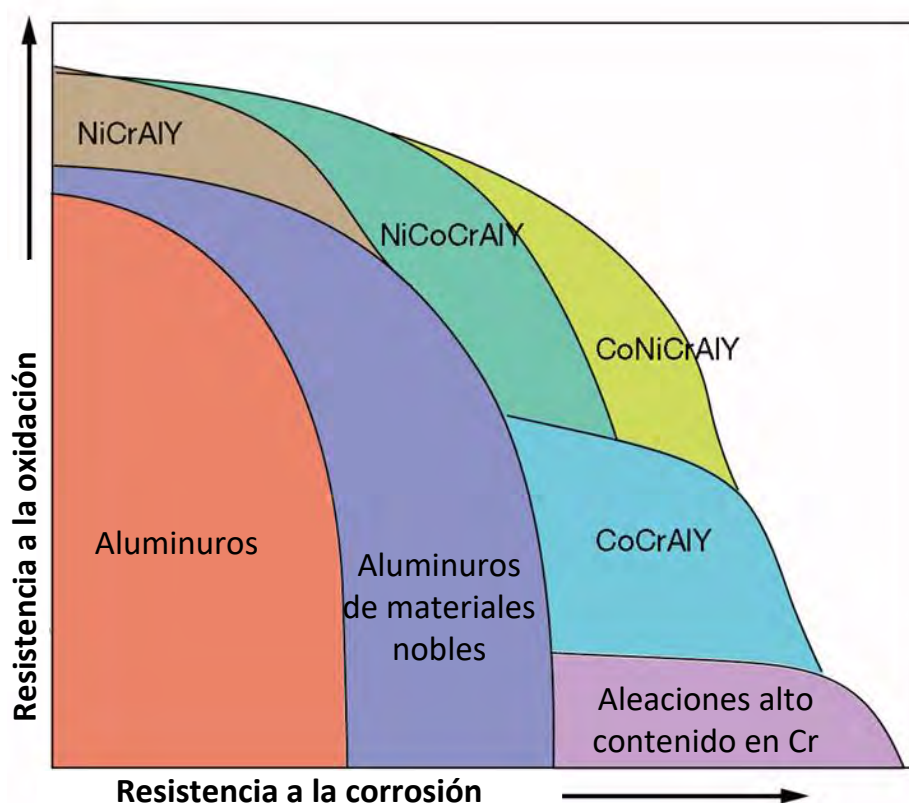


Figura 2.42. Diagrama de resistencia a la oxidación y a la corrosión de diversos tipos de recubrimientos, fuente: (Lloyd Cooke & Paul Lowden, 2005).

Las aleaciones base níquel pueden clasificarse en dos tipos: reforzadas por solución sólida, o endurecidas por precipitación. Estas últimas, como por ejemplo la aleación Hastelloy X (Partes et al., 2008), son utilizadas en aplicaciones donde se requiere alta resistencia mecánica y a alta temperatura. Cuando se requiere mayor resistencia mecánica a menor temperatura, estas aleaciones pueden ser endurecidas añadiendo cantidades considerables de niobio o vanadio (Jena & Chaturvedi, 1984).

2.4.2. APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS RESISTENTES A ALTA TEMPERATURA

Hay un buen número de procesos para aplicar recubrimientos, así como un número casi ilimitado de materiales de recubrimiento. Para seleccionar la combinación correcta según la aplicación correspondiente, se tiene en cuenta la Tabla 2.3 donde se enumera los procesos de recubrimiento principales, los espesores típicos de recubrimiento alcanzables, materiales de recubrimiento comunes y ejemplos de aplicaciones. Más allá de eso, el equipo necesario para algunos procesos pueden ser bastante complejos y, por lo tanto, costosos. El uso de análisis de costes puede determinar si un recubrimiento es una solución práctica. Los criterios medioambientales también deben ser examinados.

Principales procesos de recubrimiento y características				
Coating Process	Typical Coating Thickness	Coating Material	Characteristics	Examples
PVD	1 – 5 μm (40 – 200 μin)	Ti(C,N)	Wear resistance	Machine tools
CVD	1 – 50 μm (40 – 2000 μin)	SiC	Wear resistance	Fiber coatings
Baked Polymers	1 – 10 μm (40 – 400 μin)	Polymers	Corrosion resistance, aesthetics	Automobile
Thermal Spray	0.04 – 3 mm (0.0015 – 0.12 in)	Ceramic and metallic alloys	Wear resistance, corrosion resistance	Bearings
Hard Chromium Plate	10 – 100 μm (40 – 4000 μin)	Chrome	Wear resistance	Rolls
Weld Overlay	0.5 – 5 mm (0.02 – 0.2 in)	Steel, Stellite	Wear resistance	Valves
Galvanize	1 – 5 μm (40 – 200 μin)	Zinc	Corrosion resistance	Steel sheet
Braze Overlay	10 – 100 μm (40 – 4000 μin)	Ni-Cr-B-Si alloys	Very hard, dense surface	Shafts

Tabla 2.3. Principales procesos de recubrimiento y características, fuente: (Metco, 2012)

En base al mecanismo del proceso es la forma más sencilla de clasificar las técnicas para la aplicación de recubrimientos. Según esto, los recubrimientos se dividen en dos categorías:

- Recubrimientos por superposición
- Recubrimientos por difusión

En los recubrimientos superpuestos el material deseado se aplica encima del sustrato mediante distintas técnicas, tales como deposición física en fase vapor (PVD) o mediante proyección térmica. En estos casos el recubrimiento tiene un anclaje mecánico con el sustrato, sin existir difusión.

En los recubrimientos por difusión, el material forma una unión química con el sustrato. Estos recubrimientos implican, por lo general, altas temperaturas de proceso. Deposición química en fase vapor (CVD), cementación, inmersión en caliente o tratamientos por láser son algunos ejemplos de ello.

En la Figura 2.43 se representa de forma esquemática los diferentes procesos de aplicación de recubrimientos resistentes a altas temperaturas.

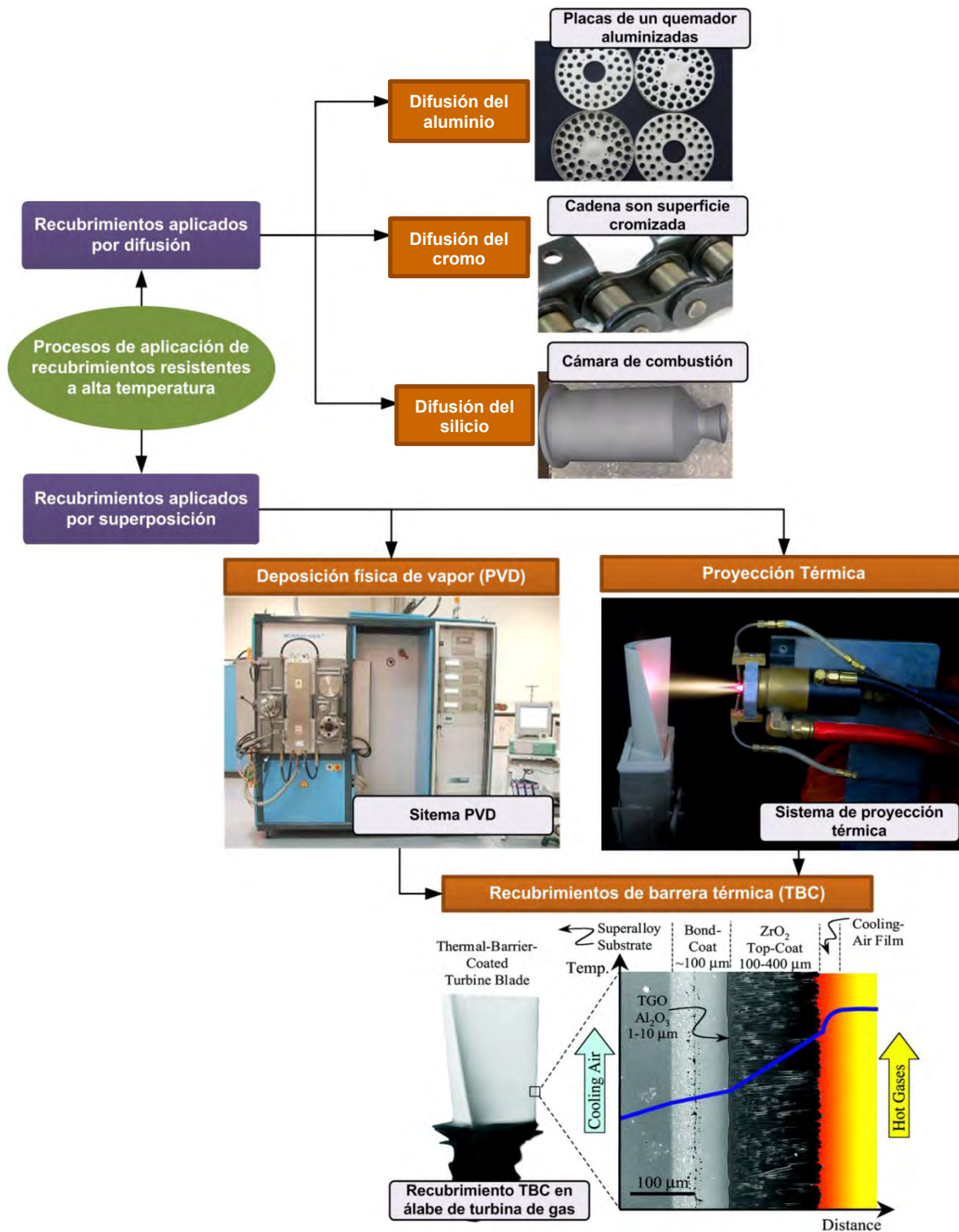


Figura 2.43. Procesos de aplicación de recubrimientos resistentes a alta temperatura, fuente: (Rapp, 2006).

2.4.3. RECUBRIMIENTOS POR DIFUSIÓN

La superficie del sustrato forma una unión química con otro elemento que proporcionará resistencia a la corrosión a alta temperatura. Los elementos típicos son el cromo (difusión de cromo), aluminio (difusión de aluminio), o silicio (difusión de silicio). La difusión se desarrolla en el sustrato, por debajo del recubrimiento.

2.4.3.1. Difusión de aluminio

El método más común de difusión de aluminio es la cementación en pack (Goward & Cannon, 1988). Este proceso, que se muestra esquemáticamente en la Figura 2.44, consiste en sumergir el sustrato en una mezcla de polvos de Al, Al metálico, un activador y un relleno, que es generalmente alúmina por ser inerte (J. S. Smith & Boone, 1990).

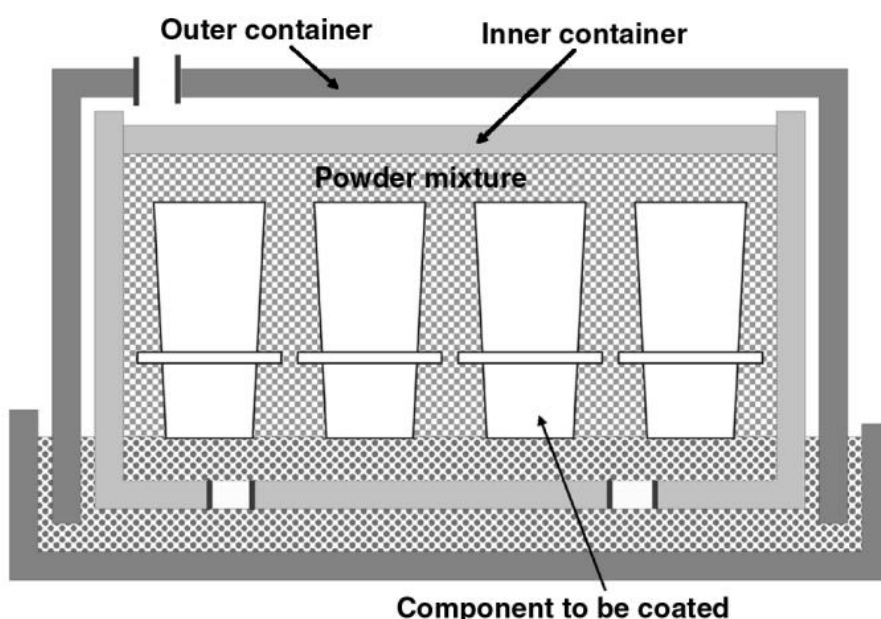


Figura 2.44. Sistema de difusión de aluminio mediante cementación en pack, fuente: (Birks et al., 2006).

Según los experimentos realizados por Mohsenifar, Aboutalebi, & Seyedein, la difusión de aluminio y un tratamiento de oxidación posterior mejoran la resistencia a la corrosión del acero dulce en aluminio fundido a 700 °C (Mohsenifar, Aboutalebi, & Seyedein, 2015). Además, el estudio de (Szkliniarz, Moskal, Szkliniarz, & Swadźba, 2015) muestra como el proceso de aluminizado en pack mejora la resistencia a la oxidación de la fundición de aleación de Ti-47Al-2W-0.5Si después de homogeneización y prensado isostático en caliente.

La Figura 2.45 muestra dos recubrimientos típicos preparados por difusión de aluminio de cementación en pack de una aleación a base de níquel. El recubrimiento que se muestra en la Figura 2.45a se formó a baja temperatura en un pack de alta actividad de Al para producir un recubrimiento hacia el interior cada vez mayor, mientras el que se describe en la Figura 2.45b se formó a alta temperatura en un pack de baja actividad de Al para formar un crecimiento hacia afuera recubrimiento.

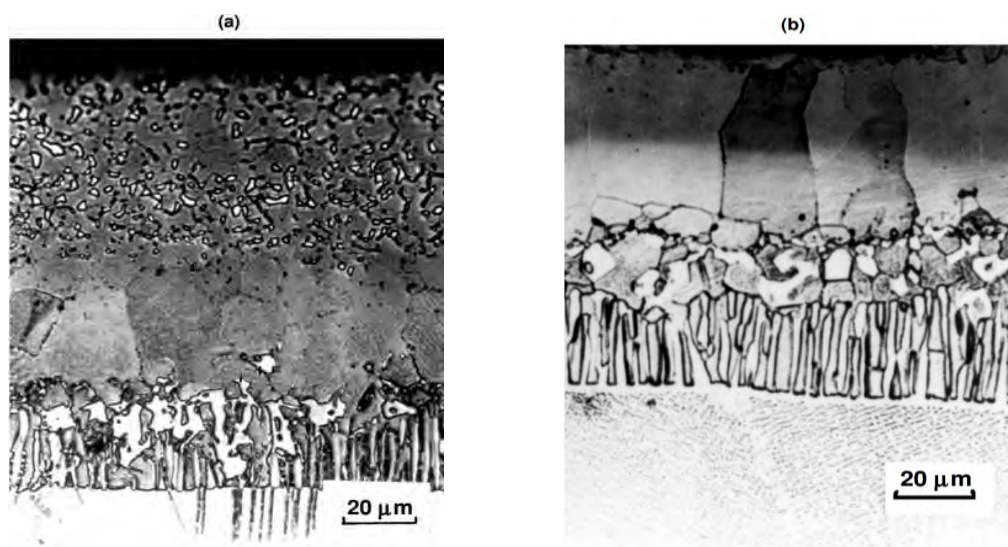


Figura 2.45. Micrografías transversales de muestra (a) con "alta actividad" del recubrimiento de aluminio (después del recocido) y muestra (b) con una "baja actividad" recubrimiento de aluminio sobre una aleación base níquel, fuente: (J. S. Smith & Boone, 1990).

2.4.3.2. Difusión de cromo

Los recubrimientos por difusión de cromo pueden formarse mediante la cementación en pack de una manera similar al del aluminio (Meier & Pettit, 1989). La Figura 2.46 presenta una sección transversal típica de un acero de una caldera con un recubrimiento obtenido por difusión de cromo. El recubrimiento está compuesto por ferrita y Cr en solución y existe un gradiente de concentración Cr que va desde la superficie del sustrato hasta la interfaz de – sustrato/recubrimiento. El carbono es difundido hacia fuera del acero y forma una capa de carburo de cromo en la superficie, los carburos precipitan en los límites de grano del recubrimiento. Los huecos también son evidentes por debajo del carburo de exterior capa, que pueden ser eliminados por un activador (Birks et al., 2006) .

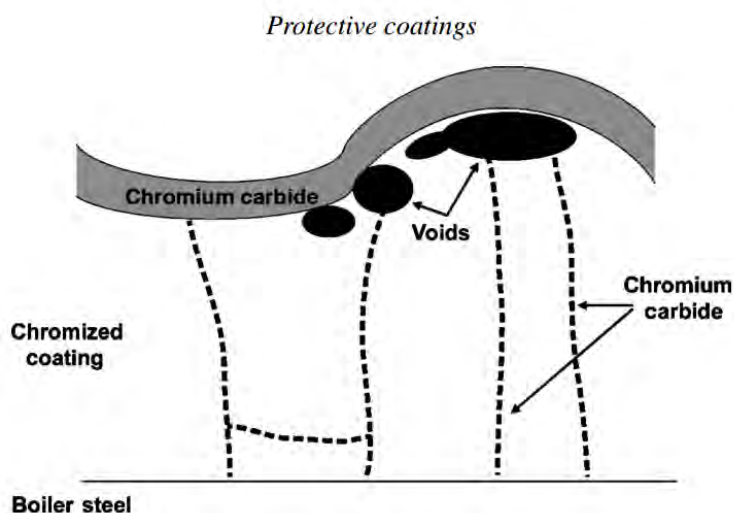


Figura 2.46. Esquema de la sección transversal de un acero típico de una caldera con recubrimiento obtenido por difusión de cromo, fuente: (Birks et al., 2006).

2.4.3.3. Difusión de sílice

Los siliciuros de metal refractario se han utilizado durante muchos años para proteger metales de la oxidación a muy alta temperatura, pero para aplicaciones de corta duración (Lavendel & Elliot, 1965). Estos recubrimientos han tenido un gran éxito, pero su uso en aplicaciones que requieren estabilidad a largo plazo ha sido limitado por problemas con la oxidación acelerada y la evaporación de SiO a baja presión parcial de oxígeno, interdifusión con el sustrato, y el agrietamiento debido a expansión térmica diferente entre el recubrimiento y el sustrato (Kircher & Courtright, 1992).

2.4.4. RECUBRIMIENTOS POR SUPERPOSICIÓN

Los recubrimientos por superposición se distinguen de los recubrimientos de difusión en que el material de recubrimiento se deposita sobre el sustrato de manera que sólo interacciona para proporcionar la unión entre ellos. Dado que el sustrato no se introduce sustancialmente dentro del recubrimiento, en principio, alcanzando una mayor flexibilidad es alcanzable del recubrimiento. Además aquellos elementos que son difíciles de incorporar en los recubrimientos de difusión, sí que pueden ser incluidos a través de este método de superposición. Recubrimientos basado en aleaciones de Ni-Cr-Al y Co-Cr-Al son comúnmente utilizados para proteger otras aleaciones sometidas a altas temperaturas, en los cuales se puede incorporar pequeñas cantidades de elementos reactivos (por ejemplo, Y, Hf), sin embargo son difíciles de introducir en los recubrimientos de difusión.

2.4.4.1. Deposición física de vapor (PVD)

La deposición física de vapor es un proceso muy versátil. Se puede utilizar para depositar metales, aleaciones, compuestos inorgánicos, o mezclas de los mismos e incluso algunos materiales orgánicos. El proceso consta de tres pasos principales:

- Síntesis del material a ser depositado.
- Transporte de los vapores procedentes de la fuente al sustrato.
- La condensación, nucleación y el crecimiento sobre el sustrato.

La deposición física de vapor produce un recubrimiento que tiene varias ventajas importantes sobre algunas otras técnicas:

- Flexibilidad de la composición
- La temperatura del sustrato puede variar en un amplio intervalo.
- Altas tasas de deposición.
- Excelente adherencia.
- Depósitos de alta pureza.
- Excelente acabado superficial.

La evaporación se lleva a cabo bajo presión reducida. La cámara se llena del gas requerido a una baja presión. La adhesión del recubrimiento se puede mejorar calentando el sustrato, usando lámparas de cuarzo o un haz de electrones difusa. La fuente puede estar contenida en un crisol compuesto por nitruro de boro o diboruro de titanio.

El método de calentamiento más común para la producción de recubrimientos PVD de alta temperatura es por haz de electrones, que utiliza un objetivo contenido en un crisol refrigerado por agua. El haz de electrones se dirige sobre la piscina, que vaporiza el material de origen. La muestra se hace girar en la nube de vapor para depositar el recubrimiento. La Figura 2.47 presenta un esquema del equipo que se utiliza para la deposición física de vapor (PVD) por haz de electrones de recubrimientos de MCrAlY sobre otras aleaciones.

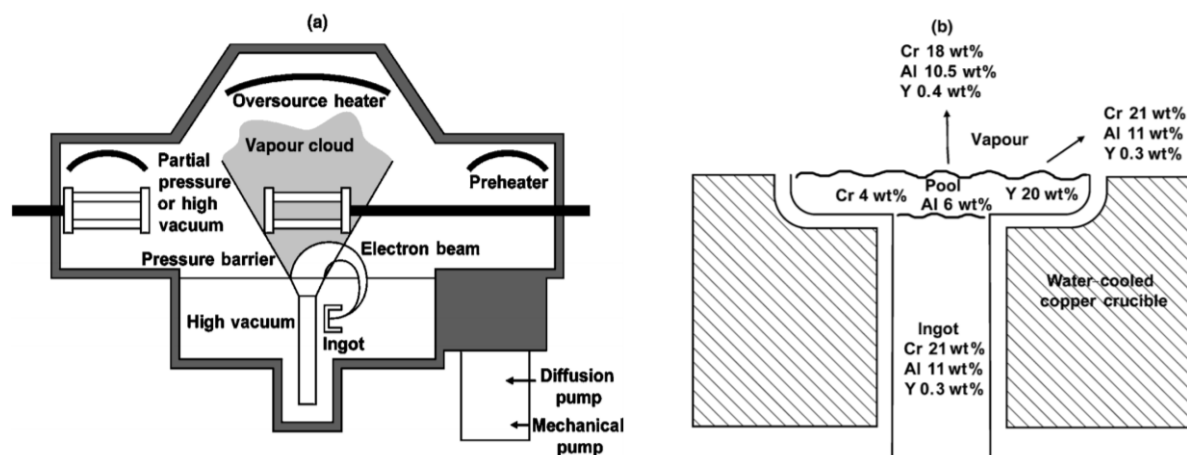


Figura 2.47. (a) Esquema de un dispositivo de PVD y (b) detalles de la relación entre las composiciones de la piscina de vapor para la deposición de un recubrimiento de Co-Cr-Al-Y, fuente: (Birks et al., 2006).

La Figura 2.48 muestra un ejemplo de micrografía de un recubrimiento de NiCrAlY aplicado mediante PVD. Este recubrimiento tiene una microestructura de dos fases similares, que consiste de β -NiAl y γ -Ni en solución sólida.

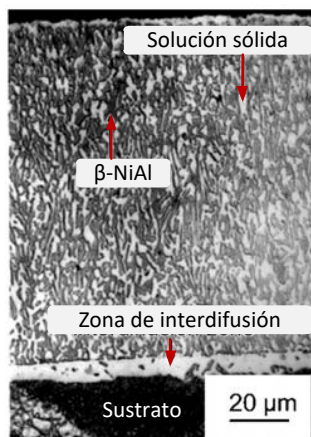


Figura 2.48. Micrografía que muestra la sección transversal de un recubrimiento de NiCrAlY aplicado por PVD, fuente: (Birks et al., 2006).

Los problemas asociados con las técnicas de evaporación son las siguientes:

- Alto coste del material y equipos complejos que deben ser controlados adecuadamente.
- Se requiere un alto grado de manipulación de las muestras.
- La composición de la aleación del recubrimiento puede ser difícil de producir si las presiones de vapor de los componentes varían ampliamente.

2.4.4.2. Proyección térmica

Un incremento de la productividad y el rendimiento de instalaciones técnicas y maquinaria, forzosamente conduce a un mayor desgaste de sus componentes y elementos estructurales. Por ello, es necesario proteger las superficies sometidas a grandes esfuerzos por medio de recubrimientos aplicados por proyección térmica, o modificarlas para darles una gran resistencia al desgaste. Esto hay que tenerlo en cuenta en la fabricación y a la hora de elegir los materiales de recubrimiento, para reducir al mínimo posibles costes a causa de las averías de maquinaria. El proceso de recubrimiento que posee la mayor gama de materiales de recubrimiento, espesores de recubrimiento y posibles características de recubrimiento es el de proyección térmica, tal como se representa en la Figura 2.49.

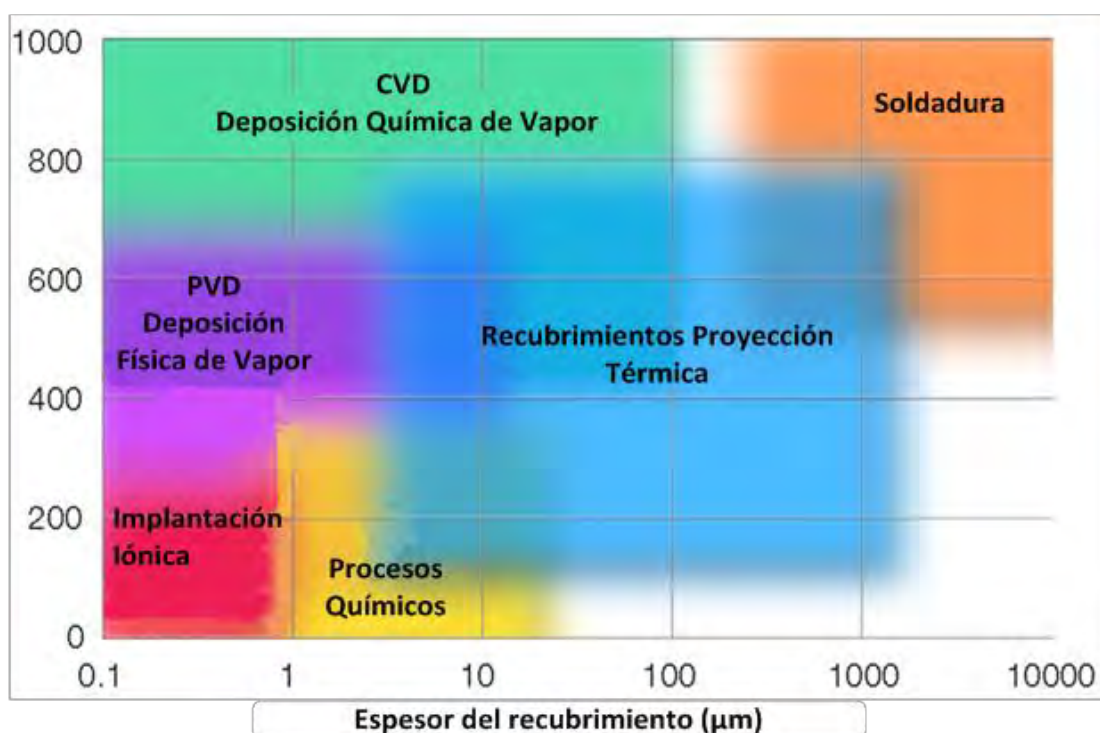


Figura 2.49. Comparativa entre diferentes procesos de recubrimiento, fuente: (Metco, 2012).

2.4.4.3. Barreras Térmicas (TBCs)

Los recubrimientos de barrera térmica-(TBCs) son recubrimientos cerámicos que se aplican a los componentes con el propósito de conseguir un aislamiento en lugar de protección contra la oxidación (López & Alvarez, 1999). El uso de TBCs ha provocado en una significativa mejora en la eficiencia de las turbinas de gas. Los primeros TBCs eran esmaltes de fritas que se aplicaron a los componentes del motor de aviones aproximadamente sobre el año 1950 (Miller, 1997).

Los primeros TBCs cerámicos se aplicaron mediante proyección por llama y, posteriormente, por proyección por plasma. Los materiales cerámicos de Al_2O_3 y ZrO_2 , generalmente han sido aplicados directamente a la superficie del componente. Desarrollos importantes permitieron la introducción de recubrimientos de NiCrAlY y de óxido de circonio estabilizado con Y_2O_3 que fuesen aplicados por proyección térmica en la mitad del año 1970.

En la Figura 2.50 se muestran esquemáticamente un sistema típico de recubrimientos por TBC, que consta de un sustrato de aleación base-níquel recubierto con una capa de unión de MCrAlY (M=Ni, Co)-BC y una capa de alúmina (óxido crecido térmicamente-TGO). Sobre ésta se deposita una capa de ZrO_2 estabilizada con itria (YSZ)-TC.

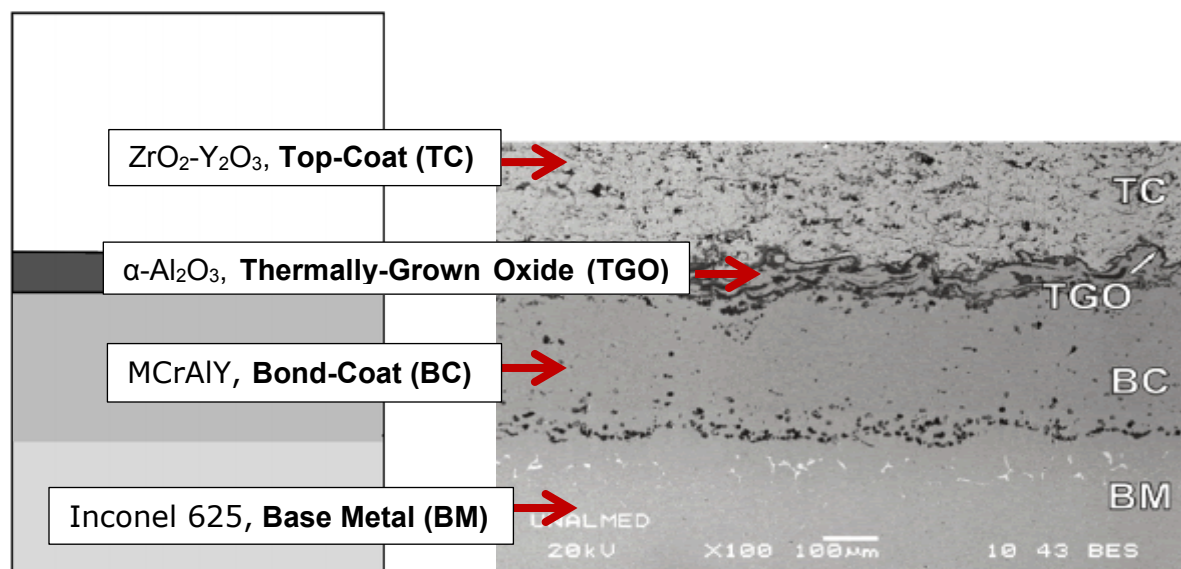


Figura 2.50. Diagrama esquemático de un típico TBC, fuente: (Birks et al., 2006) & (Osorio, Toro, & Hernández-ortiz, 2012).

Los mecanismos de fallo de este tipo de recubrimientos se asocian con la gran tensión residual que se produce en la capa de crecimiento de óxidos (TGO) según (Burns, Subramanian, Kempshall, & Sohn, 2004). Las barreras térmicas pueden ser depositadas por proyección térmica, o por EB-PVD. Se presentan micrografías transversales de recubrimientos TBCs aplicados por proyección térmica en capas de splats con porosidad claramente visible en la Figura 2.51a y por EB-PVD en los cuales se puede observar la formación de granos columnares en la Figura 2.51b.

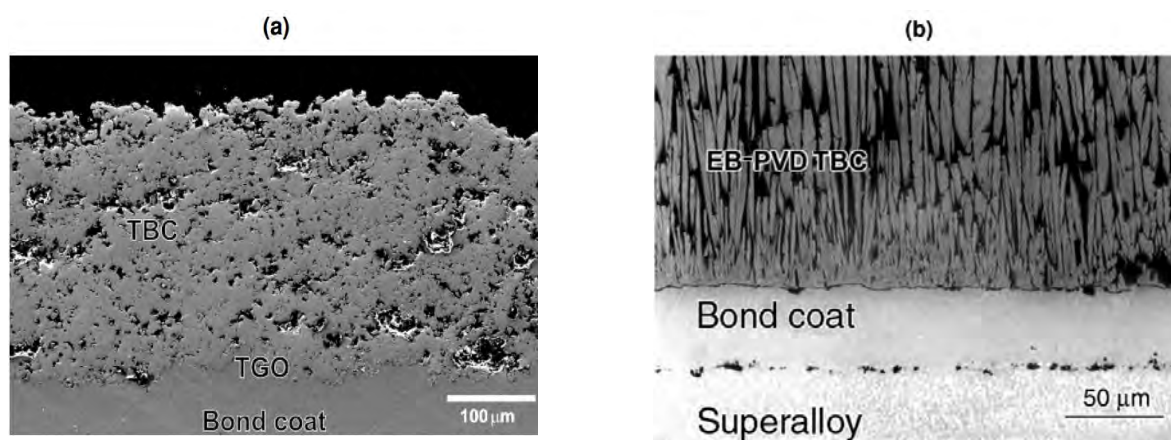


Figura 2.51. Micrografías electrónicas de barrido que muestra secciones transversales de recubrimientos TBCs aplicados por (a) proyección térmica y por (b) EB-PVD con granos columnares, fuente: (Birks et al., 2006).

2. 5. EL PROCESO DE PROYECCIÓN TÉRMICA.

2.5.1. FUNDAMENTOS DEL PROCESO

2.5.1.1. Definición

El proceso de proyección térmica es una de las técnicas más versátiles para la aplicación de recubrimientos protectores contra la oxidación y corrosión, ya sea tanto a baja como a alta temperatura y contra el desgaste (Khanna, 2002). Es un término genérico que engloba un grupo de procesos de fabricación utilizados para aplicar recubrimientos metálicos o no metálicos. Estos procesos se agrupan en tres grandes categorías: proyección por llama, proyección por arco eléctrico y proyección por plasma. Diversas fuentes de energía son utilizadas para calentar el material de recubrimiento hasta conseguir un estado fundido o semifundido. Las partículas resultantes son calentadas, aceleradas y propulsadas a través de gas a presión hacia una superficie preparada. Tras el impacto, se adhiere a la forma de la superficie, seguidamente de partículas posteriores que causan el aumento de espesor formando una estructura laminar, tal como se puede observar en la Figura 2.52.

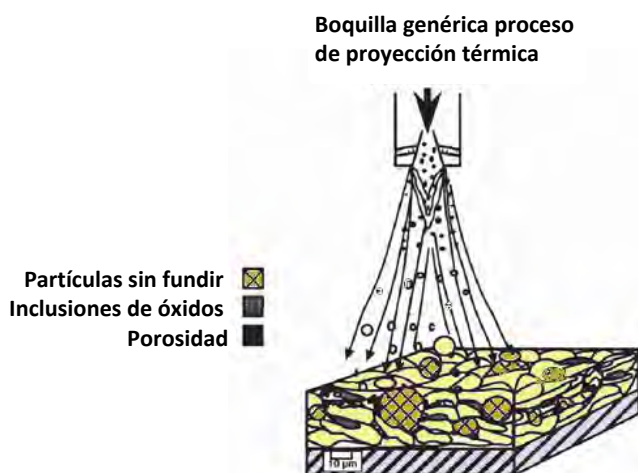


Figura 2.52 Esquema del proceso de proyección térmica, fuente: (Davis & Associates, 2004).

Según Schütze, la proyección térmica es el conjunto de procesos en los que se produce la deposición de partículas, en estado fundido, semifundido o sólido, sobre un sustrato en el que se sinterizan y solidifican (Schütze, 1997). Otra de las definiciones que se han dado para esta técnica la describe Lai como un proceso donde un material en estado sólido es calentado e impulsado en esta forma contra una superficie (Lai, 1990). Las ventajas más importantes son:

- La extremadamente amplia variedad de materiales que pueden ser utilizados para producir recubrimientos[(R.C. Tucker, 1994),(Cutler & Raask, 1981)].
- Gran capacidad térmica para aplicar materiales cuyos puntos de fusión son muy elevados. Se puede aplicar a una pieza totalmente mecanizada sin cambiar sus propiedades y sin causar excesiva distorsión térmica en la misma.
- Capacidad de recubrir el material desgastado o dañado de los recubrimientos sin cambiar propiedades de sus componentes o sus dimensiones.

2.5.1.2. Antecedentes históricos

Los primeros registros de Proyección Térmica aparecen en las patentes de M.U. Schoop (Zurich, Suiza), que data de 1882 a 1889. Estas patentes la describen como un proceso basado en un soplete oxiacetilénico alimentado por plomo y alambres de estaño, que posteriormente fue modificado. Las antorchas del soplete fueron adaptadas para aceptar materiales en polvo que eran conducidos hasta la llama donde las partículas se calentaban mientras se aceleraban hacia la superficie de impacto, se difundían y se solidificaban. Los resultados fueron recubrimientos formados gradualmente por gotas que impactaban sobre el elemento. El proceso de proyección térmica de arco eléctrico también fue patentado por Schoop alrededor de 1908, que permitió proyectar más tipos de metales.

La protección del acero y del acero inoxidable, y el proceso de proyección térmica de arco eléctrico avanzaron a través de mejoras en equipos y control de procesos, así como mediante la mejora en la aplicación de Zn como recubrimiento de protección, principalmente para evitar la corrosión en las estructuras. De este modo comenzó el sector de la "metalización" (Davis & Associates, 2004). Sin embargo la expansión más significativa de esta tecnología no se produjo hasta después de la Segunda Guerra Mundial, cuando la proyección en polvo y la proyección por plasma se desarrollaron y se introdujeron. Muchas de las mejoras en estos procesos han sido realizadas desde entonces, aunque los principios básicos de funcionamiento se mantienen sin cambios.

Las llamas de los dispositivos de combustión han sido modificadas para generar chorros de mayor velocidad y ser alimentadas por polvos de manera más directa. Además, los materiales utilizados como materias primas han mejorado significativamente y han sido adaptados para cada aplicación. La Figura 2.53 resume el proceso de evolución de la proyección térmica, sus aplicaciones y tipos de material, destacando los hitos más importantes a lo largo del desarrollo de su historia.

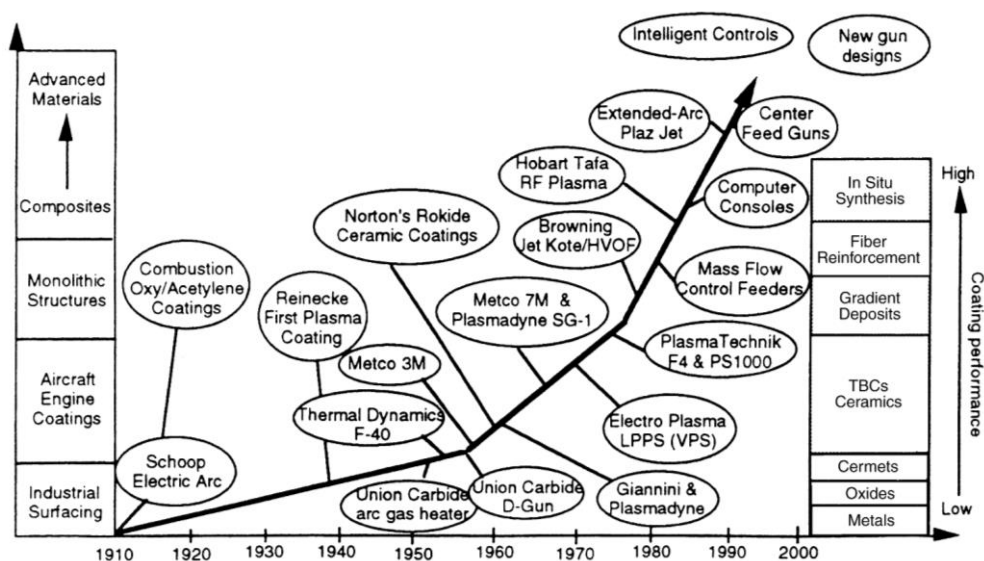


Figura 2.53. Evolución en el tiempo de los avances más significativos en proyección térmica, equipamiento, procesos y materiales, fuente: (Davis & Associates, 2004).

El primer proceso de proyección térmica por plasma introducido por Reinecke en 1939, hizo crecer el interés por esta técnica. A medida que la tecnología de soldadura se fue desarrollando, el proceso de proyección por plasma también creció. Reinecke fue el primero en demostrar que los polvos inyectados en un calentador de plasma producido por un arco podrían crear partículas fundidas, las cuales podrían ser aceleradas hacia una superficie para formar un recubrimiento.

Una de las ventajas del proceso de proyección por plasma fue alcanzar una temperatura de proceso significativamente mayor en comparación al proceso de proyección térmica por combustión. Otra ventaja fue la independencia de la alimentación de material desde la fuente de calor, en comparación con los cables conductores de corriente eléctrica del proceso de proyección de arco de alambre.

El incremento del uso de la proyección térmica puede ser atribuido principalmente a las nuevas mejoras desarrolladas para esta tecnología, así como al creciente número de estas aplicaciones que ya la habían utilizado en prototipos o pequeñas series de producción, como por ejemplo la industria del automóvil. Las técnicas actuales, especialmente la de plasma atmosférico (APS) y HVOF, pueden ser mejoradas convirtiendo los procesos de proyección en más repetitivos, más sencillos de utilizar y más económicos (Meetham & de Voorde, 2012) (Sedriks, 1996).

2.5.1.3. Descripción del proceso

Cualquier material que no se descomponga, volatilice, sublime o se disocie con el calor, de forma general, puede ser proyectado térmicamente. Por tanto, un gran grupo de materiales metálicos y no metálicos pueden ser depositados mediante este proceso, en el cual las partículas fundidas o semifundidas se aplican en una superficie, provocando el impacto sobre la misma. Estos recubrimientos presentan características diferentes respecto a los materiales obtenidos mediante otras técnicas de fabricación (Pawlowski, 2008).

2.5.1.3.a. Deposición de las partículas

En la proyección térmica las partículas son calentadas y proyectadas hacia la superficie a recubrir a alta velocidad, tal como se representa en la Figura 2.54. Según la temperatura de fusión de las partículas, pueden estar en estado fundido, semifundido o sólido (con cierto grado de plastificación) en el momento del impacto.

El objetivo para la optimización de los parámetros de proyección (temperatura de la llama, temperatura de fusión de las partículas, distancia de proyección, alimentación de polvo, temperatura de impacto, etc.), es asegurar que la mayor cantidad de partículas estén fundidas y tengan la máxima velocidad posible cuando se dirijan hacia la superficie a proyectar (Bürgel, 1986). Los recubrimientos obtenidos por proyección térmica presentan una característica común, que es su estructura lenticular o lamelar. Los splats son el resultado de la rápida solidificación de pequeños glóbulos que han sido aplastados al impactar contra una superficie fría a altas velocidades.

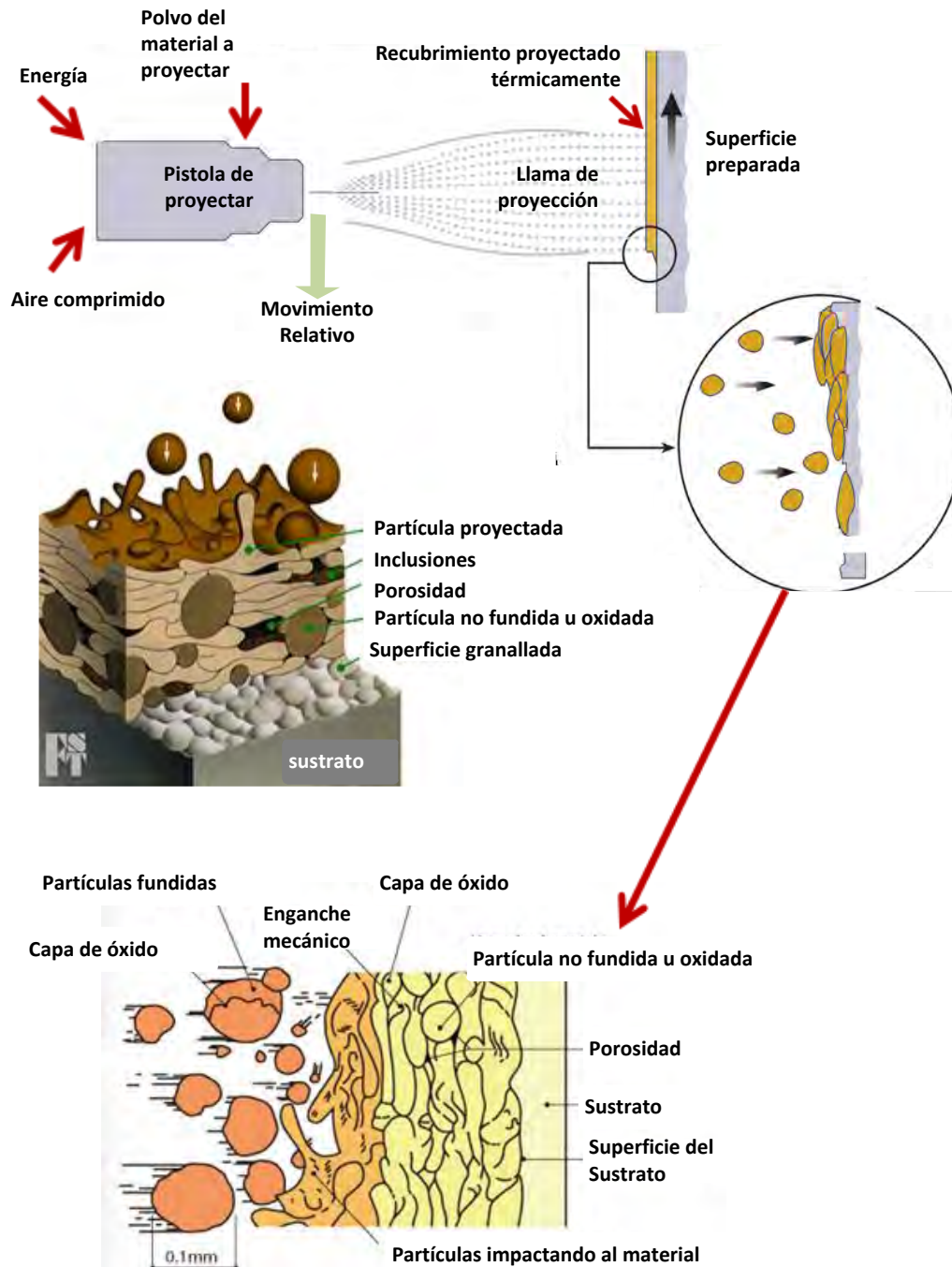


Figura 2.54. Proceso de proyección térmica, fuente: (Sulzer Metco, Osaka Fuji Corporation Flame& Spray Technologies).

Cada partícula, en un primer momento, es fundida y proyectada desde la pistola en forma de una esfera. En el instante del contacto, se crea una onda de presión, tanto en la propia partícula como en el sustrato y dependiendo de los parámetros del proceso, las partículas pueden adquirir una u otra morfología. Cuando esas partículas proyectadas presentan formas aplastadas, revelan que las características del proceso han sido a temperatura y velocidad moderada, mientras que si presentan formas tipo flor, la temperatura y la velocidad han sido elevadas.

Este comportamiento de las partículas en el momento del impacto y solidificación ha sido estudiado por varios autores, tanto por métodos numéricos como analíticos. La Figura 2.55 muestra de forma esquemática la formación de un splat a partir de su forma globular inicial.

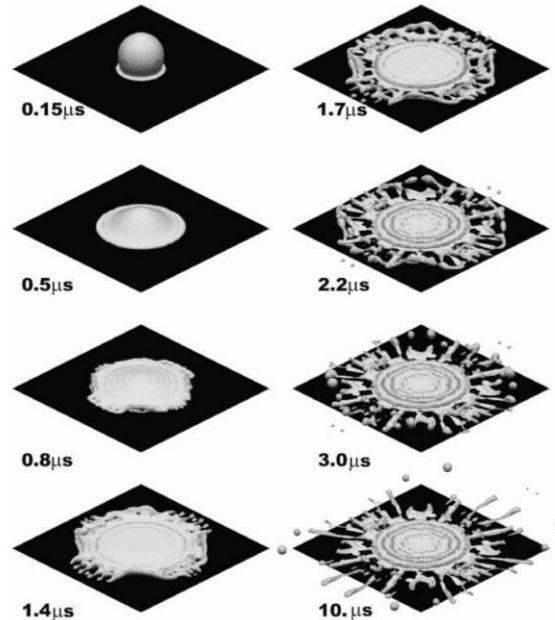


Figura 2.55. Simulación de la formación de un splat de níquel fundido de 60 micras de diámetro a 1600 °C a una velocidad de 73 m/s sobre acero inoxidable, fuente: (Pasandideh-Fard, Pershin, Chandra, & Mostaghimi, 2002).

Información de gran importancia sobre parámetros de proyección, tales como la distancia óptima entre la pistola y la pieza, o el ángulo de proyección, se puede obtener de la forma y estructura de los splats (Cutler & Raask, 1981). El desarrollo del perfil de la superficie del splat depende de la estructura del recubrimiento y la adhesión del material de recubrimiento al sustrato base. Una sección transversal típica de una partícula proyectada revela una forma cónica, donde la mayor parte del splat se concentra alrededor de la sección central, tal como se muestra en la Figura 2.56.

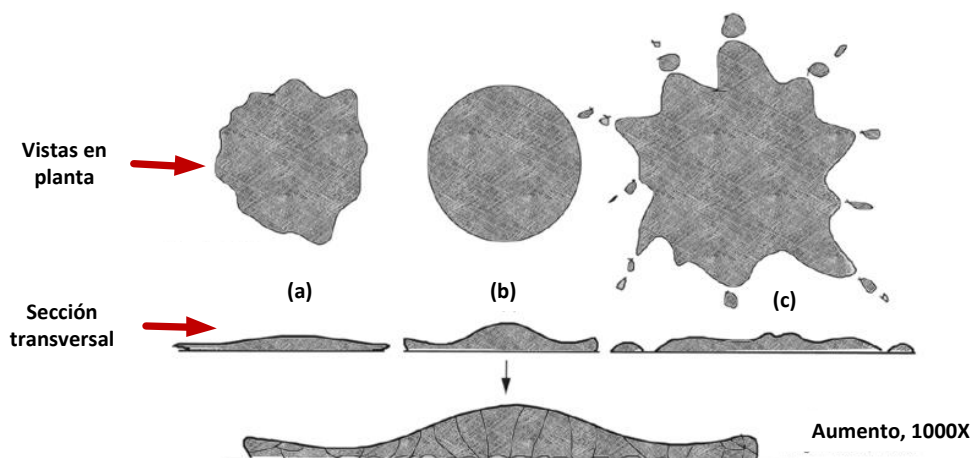


Figura 2.56. Impacto de los splats sobre el sustrato durante la formación del recubrimiento, fuente: (Christopher C. Berndt, 2013).

2.5.1.3.b. Formación del recubrimiento

El recubrimiento es el resultado de la suma de numerosas partículas que impactan contra el sustrato. Generalmente en estos procesos se realizan varias pasadas a lo largo de la pieza para formar el recubrimiento; de esta manera, la primera capa depositada será sometida a un proceso de oxidación y un posterior enfriamiento rápido. Finalmente se deja enfriar hasta temperatura ambiente, proceso durante el cual se generan tensiones térmicas que pueden provocar la formación de grietas en el recubrimiento o incluso su desprendimiento del sustrato (Bürgel, 1986).

La estructura de los recubrimientos formados puede ser de tipo columnar o de tipo lamelar. La forma del segundo tipo de estructura se obtiene por la lenta evacuación del calor generado entre la partícula y el material adyacente, provocada por la oxidación del sustrato y la rugosidad del mismo, siendo ésta la más habitual, tal como se representa en la Figura 2.57.

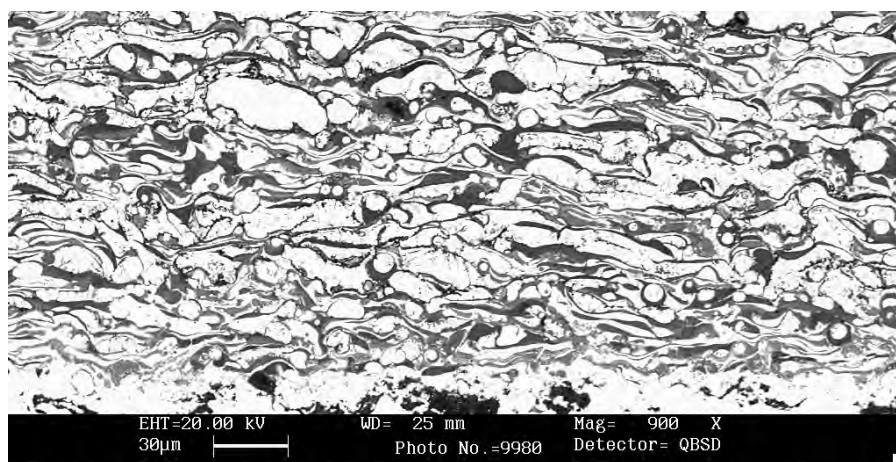


Figura 2.57. Micrografía MEB de recubrimiento por proyección térmica de tipo lamelar, fuente: elaboración propia.

2.5.1.3.c. Adherencia al sustrato

De entre los mecanismos que afectan a la adherencia entre sustrato y recubrimiento se pueden citar los siguientes:

- Limpieza superficial
- Superficie total de exposición
- Topografía y perfil superficial
- Temperatura del proceso y del sustrato
- Tiempo (velocidad de reacción, tiempo de enfriamiento, etc.)
- Velocidad (energía cinética)
- Espesor del recubrimiento
- Distancia de proyección
- Propiedades físicas y químicas
- Reacciones físicas y químicas (en su caso)

La limpieza y el granallado son importantes para la preparación del sustrato. Esto proporciona una superficie más activa desde el punto de vista físico-químico, necesaria para un buen

anclaje. La técnica de proyección y la microestructura del recubrimiento también tienen gran influencia sobre el nivel de tensiones en la interfase (Chawla, Jayaganthan, & Chandra, 2008).

Un incremento en la energía térmica y cinética multiplica las posibilidades de un anclaje metalúrgico (temperatura, velocidad, entalpía, masa, densidad, calor específico, etc.). Materiales como el molibdeno, tungsteno y los compuestos de aluminio producen los llamados recubrimientos autoadherentes (Wang, Li, & Ohmori, 2006).

El aumento de la temperatura de precalentamiento en el sustrato incrementa la actividad para un anclaje por difusión. Por el contrario, empeora el comportamiento frente a oxidación, lo que puede implicar una menor adherencia (Salimijazi et al., 2007).

Contracción / Expansión. Los recubrimientos aplicados por proyección térmica se contraen cuando se enfrían, ejerciendo considerable esfuerzo cortante sobre el sustrato que puede provocar alabeo y la posible separación (Figura 2.58). Los materiales de sustrato que tienen un alto coeficiente de expansión térmica permiten que el recubrimiento se expanda debido a las altas temperaturas durante el proceso de proyección, experimentando una importante pérdida de adherencia en la interfase sustrato/recubrimiento (Christopher C. Berndt, 2013).

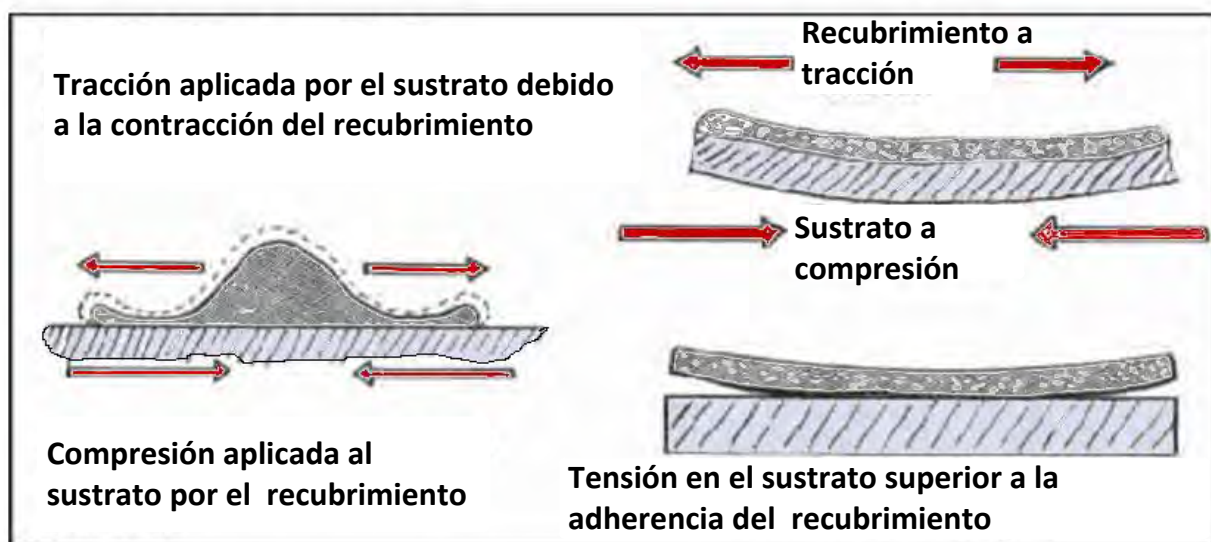


Figura 2.58. Tensiones inducidas en los recubrimientos proyectados térmicamente, fuente: (England, 2011).

Degradación del sustrato. Para los materiales de sustrato sensibles a los cambios físicos a altas temperaturas, el daño irreparable puede ser producido cuando la temperatura no se controla. Las propiedades físicas (por ejemplo, dureza) establecidos por el tratamiento térmico son los más propensos a cambiar.

Oxidación. Las capas de recubrimiento depositadas que alcanzaron temperaturas elevadas durante la proyección se oxidan y empiezan a oscurecerse. Los óxidos superficiales así formados dejan un plano de debilidad en el recubrimiento y pueden conducir a la delaminación bajo tensiones aplicadas. La temperatura de oxidación crítica para cada material varía: sin embargo, durante la realización del proceso, en la superficie del recubrimiento, se mantienen temperaturas por debajo de 150 a 205 °C.

2.5.2. CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE PROYECCIÓN TÉRMICA

La proyección térmica consiste en dotar a un material o una mezcla de varios materiales de energía térmica y cinética para crear una fase líquida, o semilíquida. Las partículas en estas fases son proyectadas sobre una superficie gracias a un gas supersónico. Al impactar sobre la superficie, el material se extiende y rápidamente se solidifica formando la unidad básica microestructural de la deposición por proyección denominada “splat”.

La proyección térmica comprende un grupo de procesos cuya clasificación más general puede hacerse en función de la fuente de energía utilizada para el calentamiento de las partículas, en función de cómo se realiza el aporte térmico y cinético

Los diferentes procesos de proyección térmica se agrupan en tres categorías principales: la de combustión, arco de plasma y arco eléctrico. La proyección en frío, es una reciente técnica de proyección térmica tal como se puede ver en la Figura 2.59. Los procesos de combustión incluyen la proyección oxyfuel, detonación y oxyfuel de alta velocidad; mientras que los procesos eléctricos se subdividen en proyección por plasma y por arco eléctrico. La selección del método de proyección térmica adecuada normalmente se determina por:

- Material de recubrimiento
- Requisitos de actuación del recubrimiento
- Variables económicas
- Tamaño de la pieza a recubrir y su portabilidad

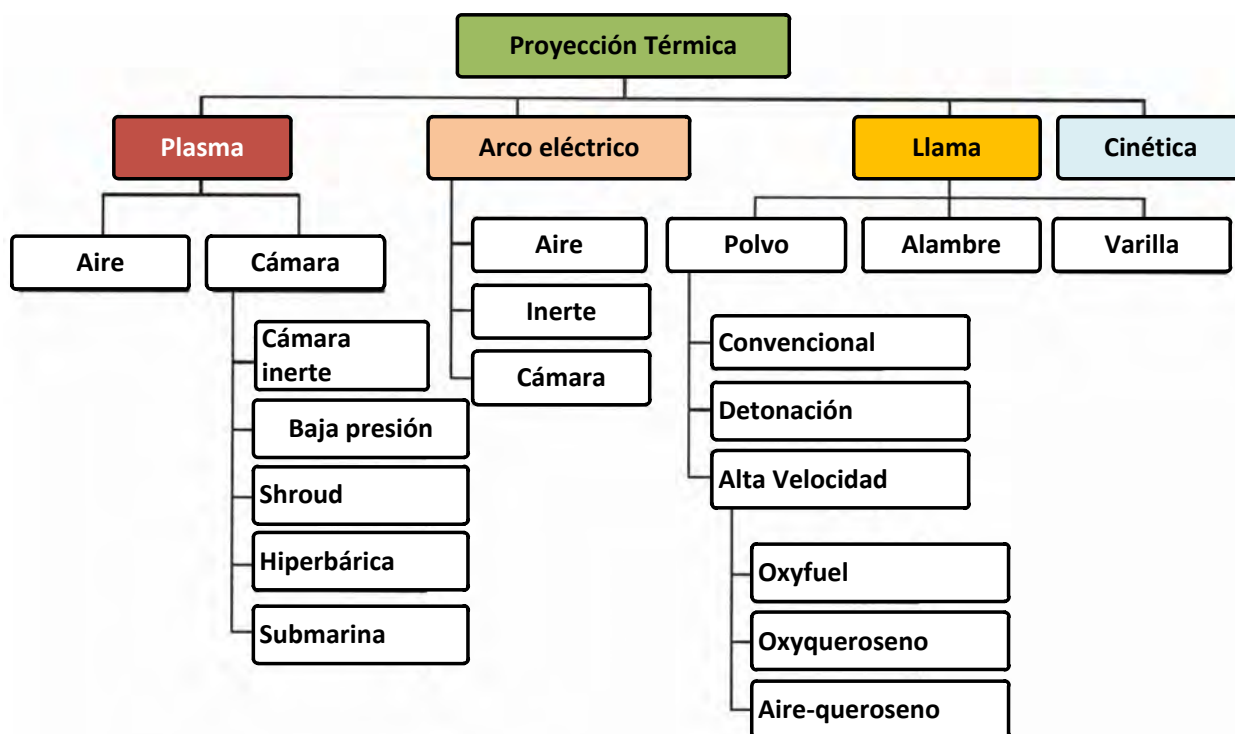


Figura 2.59. Diferentes técnicas de proyección térmica, fuente: (Christopher C. Berndt, 2013).

Cada uno de estos procesos abarca muchos más grupos, y cada uno tiene su propio rango de características de temperatura, entalpía y velocidad. Estos atributos, a su vez, desarrollan características de recubrimiento que son únicos para cada proceso, que incluyen resistencia del recubrimiento, porosidad, inclusiones (normalmente óxidos) y dureza.

En la Figura 2.60 puede verse una comparativa de las diferentes técnicas de proyección térmica. Las limitaciones existentes en los procesos de proyección térmica, aplicadas en unas industrias cada vez más especializadas y exigentes, han generado el desarrollo de técnicas de proyección donde los costes y la eficiencia en la deposición, son imprescindibles en el momento de elección de la técnica de recubrimiento más indicada para cada aplicación (Villa, Dosta, Fernández, & Guilemany, 2012).

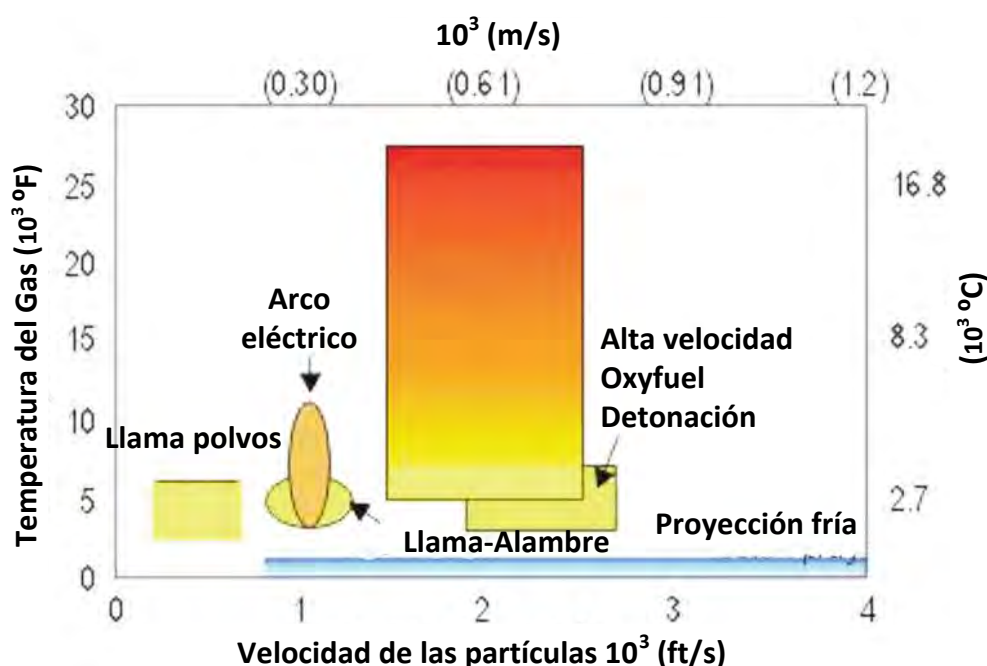


Figura 2.60. Comparativa de diferentes técnicas de proyección, fuente: (Villa et al., 2012).

2.5.3. TÉCNICAS DE PROYECCIÓN TÉRMICA

La fuente de calor es la diferencia principal entre las distintas técnicas de proyección térmica. Cuanto mayor temperatura alcanzada, mayor calidad posee el recubrimiento, mejorando su homogeneidad.

- La proyección por llama (FS) utiliza una llama de oxígeno y acetileno, alcanzando una temperatura de 2500-3000 °C
- La proyección por arco alcanza temperaturas del orden de 3500-4000 °C.
- La proyección por plasma (PS) es posible obtener temperaturas de más de 20000 °C.

La velocidad con la cual las partículas son proyectadas contra el sustrato es un factor importante que influye en el resultado de la aplicación de recubrimientos mediante esta técnica. En la Tabla 2.4 pueden apreciarse las características principales de los procesos de proyección térmica más utilizados.

Técnica	Características de las técnicas de proyección térmica.							
	Temperatura del gas,	Velocidad partículas	Adhesión	Contenido en óxidos,	Porosidad	Velocidad proyección	Coste relativo	Espesor del recubrimiento
	°C	m/s	MPa	%	%	kg/h	Bajo=1	mm
Llama	3000	200	8	10-15	10-15	2-6	1	0.1-15
Arco eléctrico	NA	150	12	10-20	10	12	2	0.1-50
HVOF	3000	800	>70	1-5	1-2	2-4	3	0.1-2
Detonación	4000	800	>70	1-5	1-2	0.5	NA	0.05-0.3
Plasma al aire	12000	200-400	4-70	1-3	1-5	4-9	4	0.1-1
Plasma al vacío	12000	400-600	>70		<0.5	4-9	5	0.1-1

Tabla 2.4. Características de las técnicas de proyección térmica, fuente: (Cervera González, 2011) .

En la Tabla 2.5 se presenta la relación de energía necesaria y la velocidad de las partículas según el proceso de proyección térmica. La comparativa entre los diferentes procesos de proyección térmica según sus características principales se representa en la Tabla 2.6.

Relación de energía necesaria y la velocidad de las partículas según proceso.

Heat energy input and particle velocity for common thermal spray processes							
Process	Input heat energy to particle		Output particle velocity ^(a)				
	High	Low	Highest	High	Medium high	Medium	Low
Combustion wire	X					X	
Combustion powder	X						X
Standard plasma	X				X		
High-velocity plasma	X			X			
Vacuum plasma	X			X			
Standard wire arc	X					X	
Vacuum arc	X				X		
High-velocity oxyfuel		X	X				
Detonation gun		X	X				

(a) Particle speed ranges from a high of approximately 1000 m/s (3000 ft/s) to a low of 25 m/s (80 ft/s). Further variations within each process depends on the particle size, material type and gas velocity

Tabla 2.5. Relación de energía necesaria y la velocidad de las partículas según proceso de proyección térmica, fuente: (Vander Voort et al., 2004).

Comparativa entre los diferentes procesos de proyección térmica

Process	Gas flow		Flame or exit plasma temperature		Particle impact velocity		Relative adhesive strength(a)	Cohesive strength	Oxide content, %	Relative process cost(a)	Maximum spray rate		Power		Energy required to melt	
	m ³ /h	ft ³ /h	°C	°F	m/s	ft/s					kg/h	lb/h	kW	hp	kW/kg	kW/lb
Flame powder	11	400	2200	4000	30	100	3	Low	6	3	7	15	25-75	34-100	11-22	5-10
Flame wire	71	2500	2800	5000	180	600	4	Medium	4	3	9	20	50-100	70-135	11-22	5-10
High-velocity oxyfuel	28-57	1000-2000	3100	5600	610-1060	2000-3500	8	Very high	0.2	5	14	30	100-270	135-360	22-200	10-90
Detonation gun	11	400	3900	7000	910	3000	8	Very high	0.1	10	1	2	100-270	135-360	220	100
Wire arc	71	2500	5500	10,000	240	800	6	High	0.5-3	1	16	35	4-6	5-8	0.2-0.4	0.1-0.2
Conventional plasma	4.2	150	5500	10,000	240	800	6	High	0.5-1	5	5	10	30-80	40-110	13-22	6-10
High-energy plasma	17-28	600-1000	8300	15,000	240-1220	800-4000	8	Very high	0.1	4	23	50	100-250	135-335	9-13	4-6
Vacuum plasma	8.4	300	8300	15,000	240-610	800-2000	9	Very high	(b)	10	10	24	50-100	70-135	11-22	5-10

Tabla 2.6. Comparativa entre los diferentes procesos de proyección térmica, donde (a) va desde 1 (bajo) hasta 10 (alto), fuente: (Thorpe, 1993).

2.5.3.1. Proyección térmica por plasma

2.5.3.1.a. Proyección térmica por plasma atmosférico

El proceso de proyección por plasma convencional se conoce comúnmente como proyección por plasma atmosférico (APS) o de aire (Davis & Associates, 2004). Las temperaturas de plasma están en el rango de 6000 a 15000 °C, significativamente por encima el punto de fusión de cualquier material conocido. Para generar el plasma, un gas que es normalmente inerte como el argón o una mezcla de argón-hidrógeno es sobrecalentado por un arco de corriente continua. La materia prima en polvo se introduce a través de gas inerte y se acelera hacia la pieza de trabajo a través del chorro de plasma. La refrigeración o la regulación de la velocidad de proyección es necesaria para mantener temperaturas de sustrato de 95 a 205 °C. Las pistolas de proyección de plasma operan en el intervalo de 20 a 200 kW (Thorpe, 1993).

Para la proyección térmica con plasma se funde el polvo de recubrimiento dentro o fuera de la pistola de inyección en un rayo de plasma y se proyecta sobre la superficie de la pieza a tratar. El plasma es producido con un arco voltaico, que está concentrado a través de argón, helio, nitrógeno, hidrógeno o en una mezcla de estos gases. Los gases son disociados e ionizados en este proceso, alcanzando enormes velocidades de salida y ceden su energía térmica a las partículas del material de recubrimiento durante su recombinación.

El arco voltaico no es transmisor, es decir que se mantiene dentro de la pistola, entre un electrodo (cátodo) dispuesto concéntricamente y la boquilla de inyección, refrigerada por agua, que representa el ánodo. Este sistema se aplica bajo atmósfera normal, en una corriente de gas protector, o sea, bajo atmósfera inerte, bajo vacío o bajo agua. Con un accesorio especial en la boquilla puede producirse un plasma de alta velocidad (Figura 2.61 y Figura 2.62).

Los campos de aplicación son: la navegación aérea y espacial (por ejemplo álabes de turbinas), la medicina (implantes), capas de aislamiento térmico o la industria de producción bienes y equipos (rodillos), como se representa en la Figura 2.63.

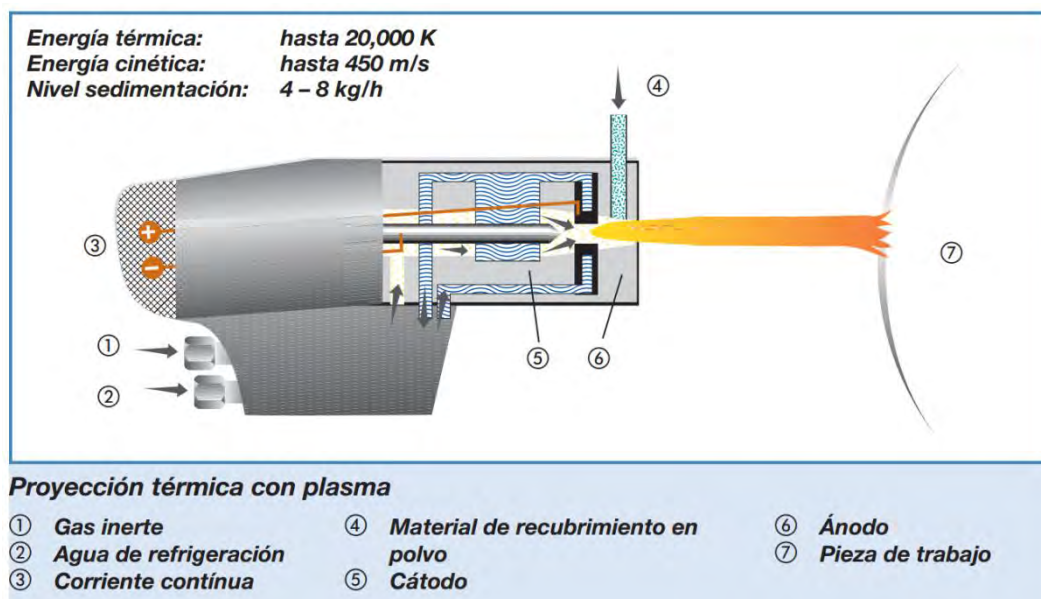


Figura 2.61. Esquema del proceso de proyección térmica por plasma, fuente: (Abello Linde, 2012).

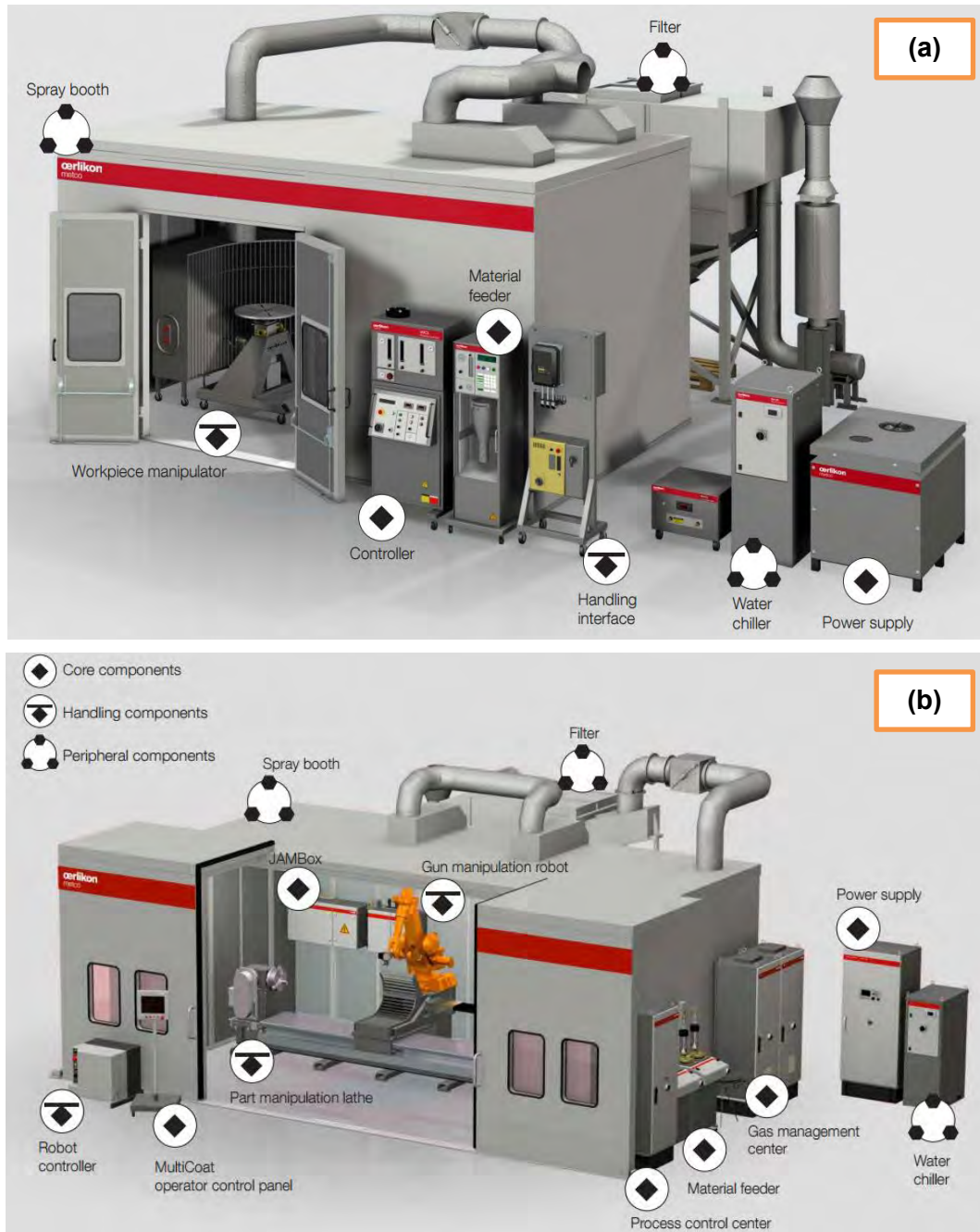


Figura 2.62. Equipamiento de proyección térmica por plasma (a) de manejo automatizado y (b) totalmente automatizado, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).



Figura 2.63. Recubrimiento con plasma de un rodillo de papel, fuente: (Abello Linde, 2012).

2.5.3.1.b. Proyección térmica por plasma en vacío

La proyección térmica por plasma en vacío es una variante del proceso anterior, cuando la proyección se realiza en ambientes inertes, utilizando cámaras de vacío habitualmente introduciendo gases protectores a baja presión (Mauer, Vaßen, & Stöver, 2007). Esta técnica se conoce con el nombre de proyección por plasma en vacío (VPS) y está considerada como la más avanzada y de mayor calidad en los recubrimientos, ya que inhibe la oxidación de materiales muy sensibles, como por ejemplo el titanio, así como mejora la adhesión al sustrato y aumenta la densidad del recubrimiento.

En los sistemas de proyección de plasma en vacío ChamPro (Oerlikon Metco, 2014), el proceso de proyección se ejecuta bajo una atmósfera controlada. Este entorno es químicamente inerte y en una condición de baja presión aproximada de 50 mbar. Esto evita la oxidación no deseada de la material de proyección.

Se puede adaptar a un sistema de procesamiento por lotes. Una vez que un lote de piezas se ha cargado, la cámara se bombea y se rellena con argón. Las piezas se proyectan después, le sigue un ciclo de enfriamiento y vuelve a llenarse de aire a presión ambiente. Finalmente las piezas entonces son descargadas y el ciclo se repite con el siguiente lote de piezas, tal como se ilustra en la Figura 2.64 y la Figura 2.65.

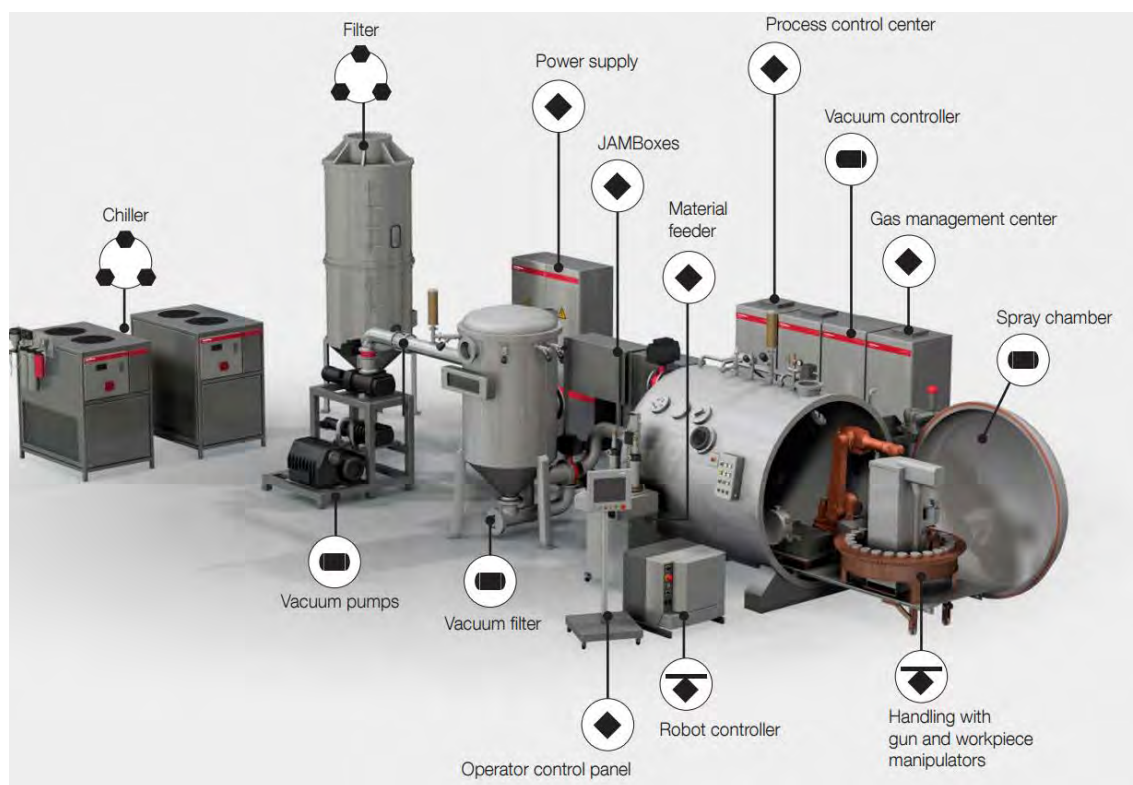


Figura 2.64. Equipamiento de proyección térmica por plasma en vacío ChamPro-VPS System, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).

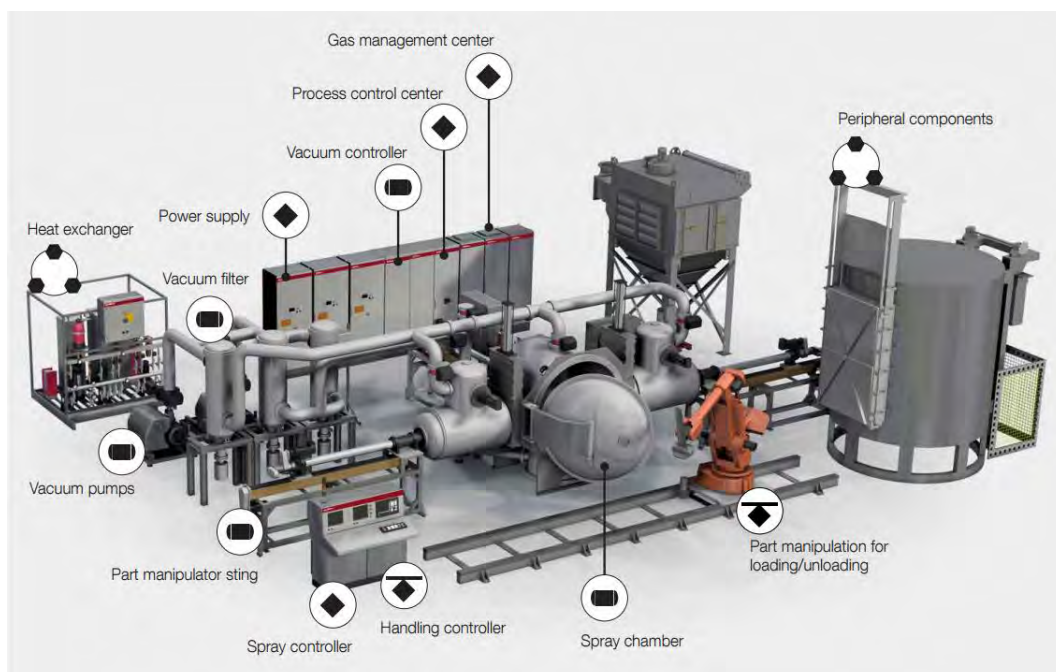


Figura 2.65. Equipamiento de proyección térmica por plasma en vacío ChamPro-HC-LVPS System con cámaras de precalentamiento, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).

2.5.3.2. Proyección térmica por arco eléctrico

En el proceso de proyección térmica por arco eléctrico, dos electrodos de alambre consumibles conectados a una alta corriente de corriente continua (dc) se introducen en la pistola, se produce un arco entre ellos que funde la punta de los alambres (Figura 2.66). El metal fundido se atomiza a continuación es propulsado hacia el sustrato por una corriente de aire. El proceso es eficiente ya que toda la energía de entrada se utiliza para fundir el metal, pero sólo pueden aplicarse de esta forma materiales eléctricamente conductores. Usando nitrógeno o argón como gas pulverizador, se puede evitar en gran parte la oxidación de los materiales de base (Thorpe, 1993).

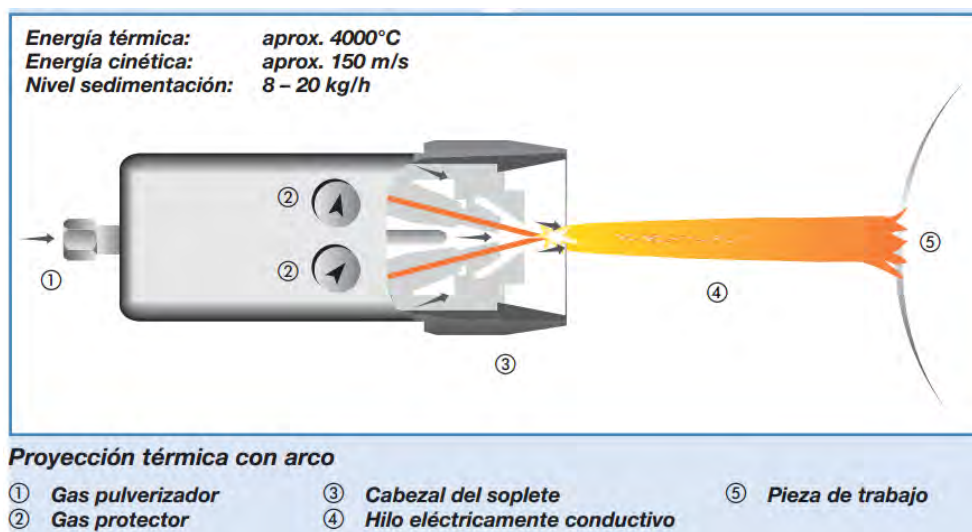


Figura 2.66. Esquema del proceso de proyección térmica por arco eléctrico, fuente: (Abello Linde, 2012).

Campos de aplicación son, por ejemplo: el recubrimiento de grandes superficies de depósitos, protección contra la corrosión, etc. En la Figura 2.67 se representa el equipamiento de proyección térmica por arco eléctrico (a) manual, (b) de manejo semi-automático y (c) totalmente automatizado.

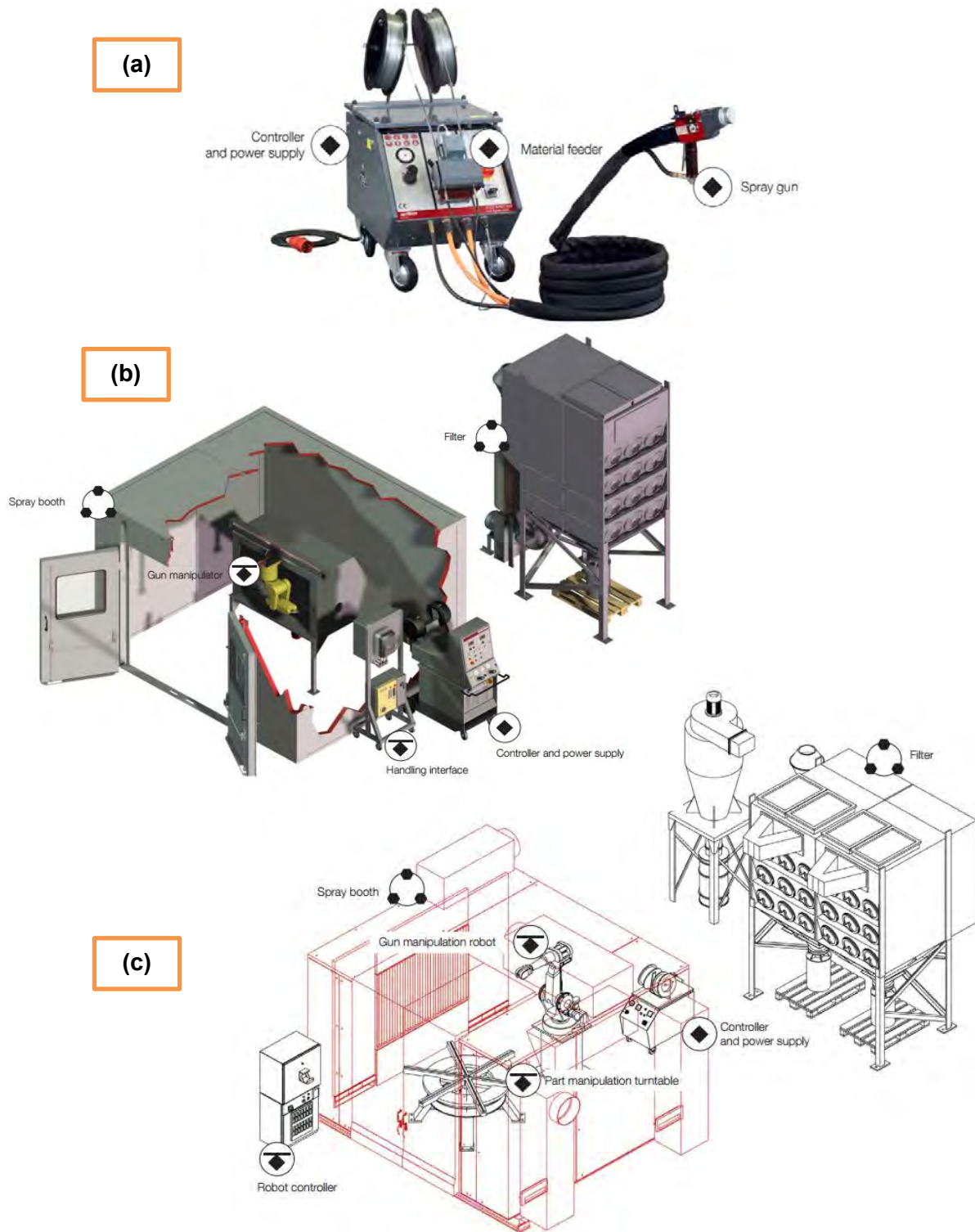


Figura 2.67. Equipamiento de proyección térmica por arco eléctrico (a) manual, (b) de manejo semi-automático y (c) totalmente automatizado, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).

2.5.3.3. Procesos de proyección por llama

2.5.3.3.a. Proyección por llama utilizando polvo

En la proyección térmica con llama usando polvo, el material de aportación en forma de polvo se funde en una llama de acetileno/oxígeno y con la ayuda de los gases de combustión en expansión es lanzado sobre la superficie de la pieza a tratar con una velocidad de la partícula relativamente baja (<100 m/s), (Thorpe, 1993). Si es necesario, se puede usar también un gas adicional (por ejemplo aire, argón o nitrógeno) para proyectar las partículas de polvo, tal como se representa en la Figura 2.68.

La enorme variedad de materiales de aportación, ofrece un amplio abanico de posibilidades para la aplicación de polvo. Se distingue entre polvos autofundentes y autoadherentes. Los polvos autofundentes suelen requerir además un tratamiento térmico adicional. Esta “incrustación” se lleva a cabo en la mayoría de los casos con sopletes de acetileno/oxígeno, que son los idóneos para ello. Mediante este proceso térmico se mejora considerablemente la adherencia del material de recubrimiento a la pieza base; el recubrimiento se hace hermético a gases y líquidos. En la Figura 2.69 se representa el equipamiento de proyección térmica por llama utilizando polvo (a) de manejo manual y (b) automatizado.

Los campos de aplicación son, por ejemplo: casquillos protectores para ejes, rodillos de transporte, asientos de rodamientos, ventiladores, rotores y serpentines de extrusión, etc. Además, esta técnica de proyección posee la ventaja de ser más económica, de más fácil manejo y mayor adaptabilidad a los procesos de fabricación en series cortas o de recuperación de piezas desgastadas (Saura et al., 2008).

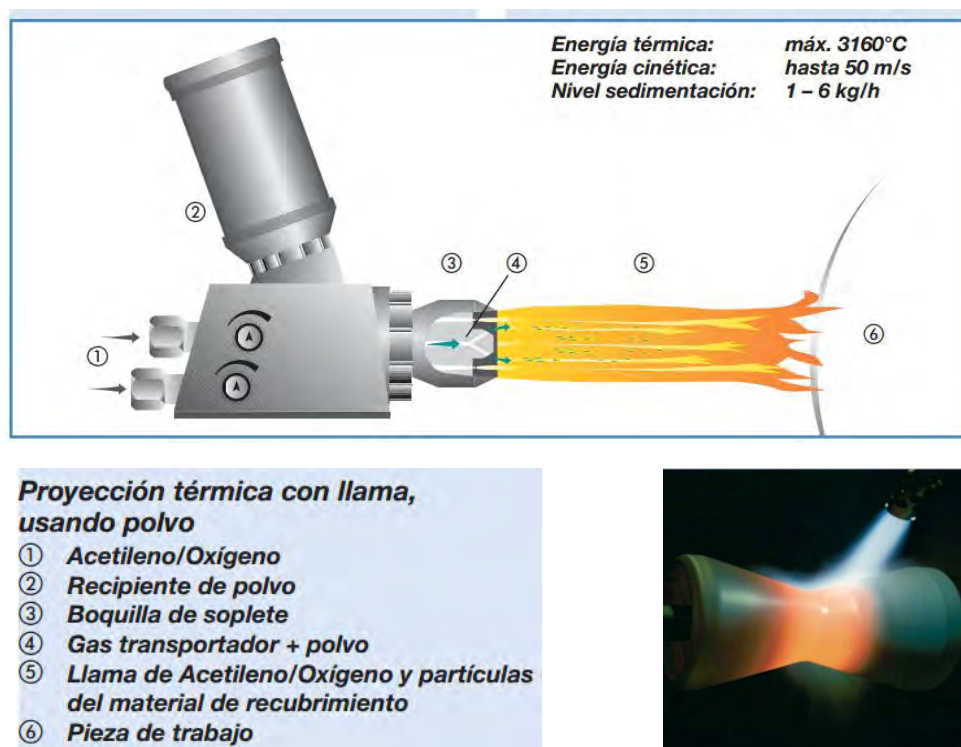


Figura 2.68. Esquema del proceso de proyección térmica con llama usando polvo, fuente: (Abello Linde, 2012).

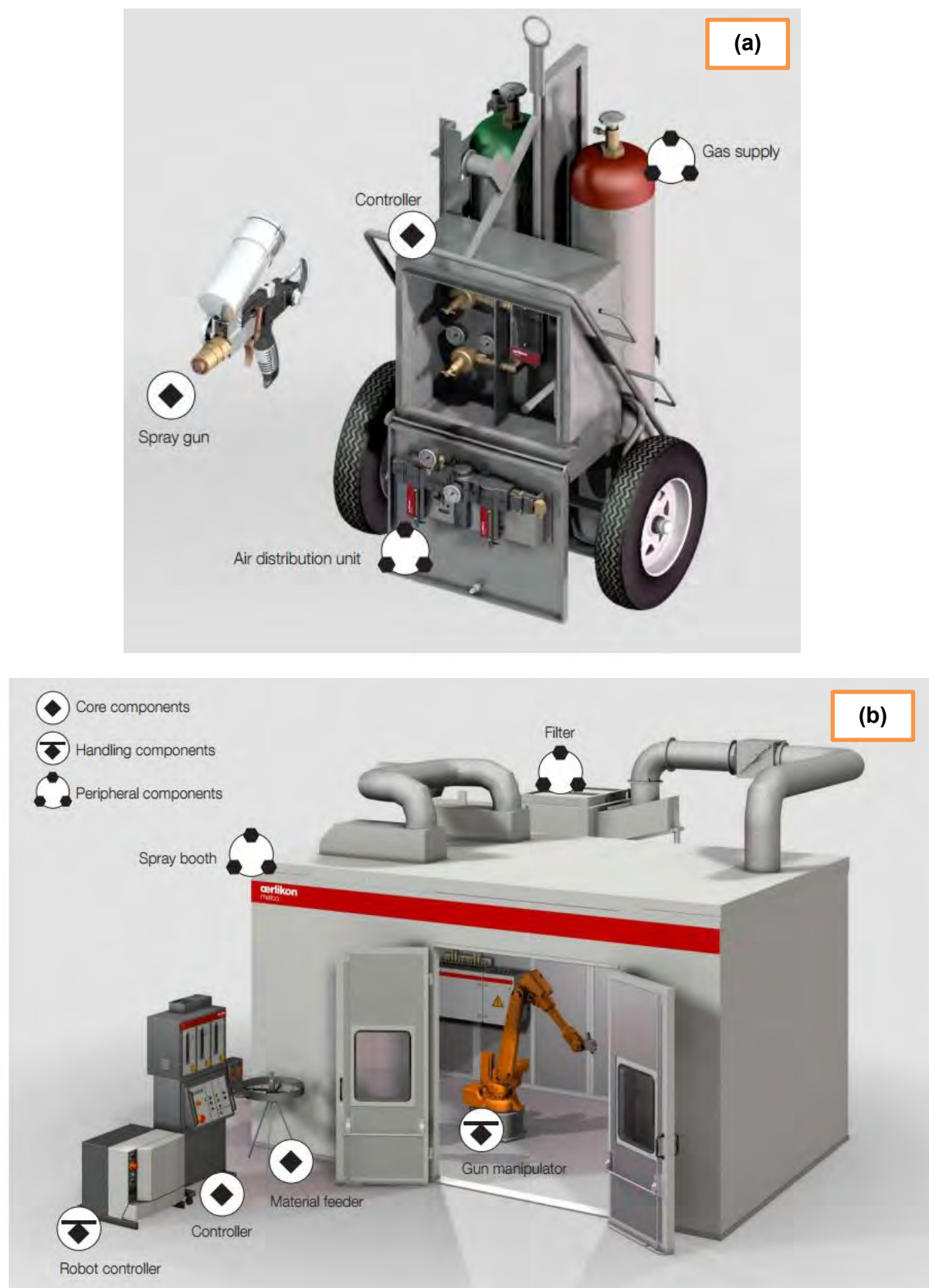


Figura 2.69. Equipamiento de proyección térmica por llama utilizando polvo (a) de manejo manual y (b) automatizado, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).

2.5.3.3.b. Proyección térmica por llama utilizando hilo o varilla

Para la proyección térmica con llama, usando hilo o varilla, se va fundiendo de forma continua el material de aportación en el centro de una llama de acetileno/oxígeno (Figura 2.70). Con la ayuda de un gas pulverizador, por ejemplo aire comprimido o nitrógeno, se separan del área de fusión diminutas partículas en forma de gotas, que son lanzadas sobre la superficie ya preparada de la pieza a tratar. La proyección con llama, usando hilo, es un método muy extendido y que aporta un elevado nivel de calidad del recubrimiento. Las temperaturas del sustrato a menudo varían de 95 al 205 °C debido al exceso de energía requerida para la fusión.

En la mayoría de los procesos de proyección térmica, menos del 10% de la energía de entrada es realmente utilizado para fundir el material de materia prima (Thorpe, 1993). En el sector de automoción se aplican así cada año varios centenares de toneladas de molibdeno en horquillas de cambio, anillos sincrónicos y segmentos.

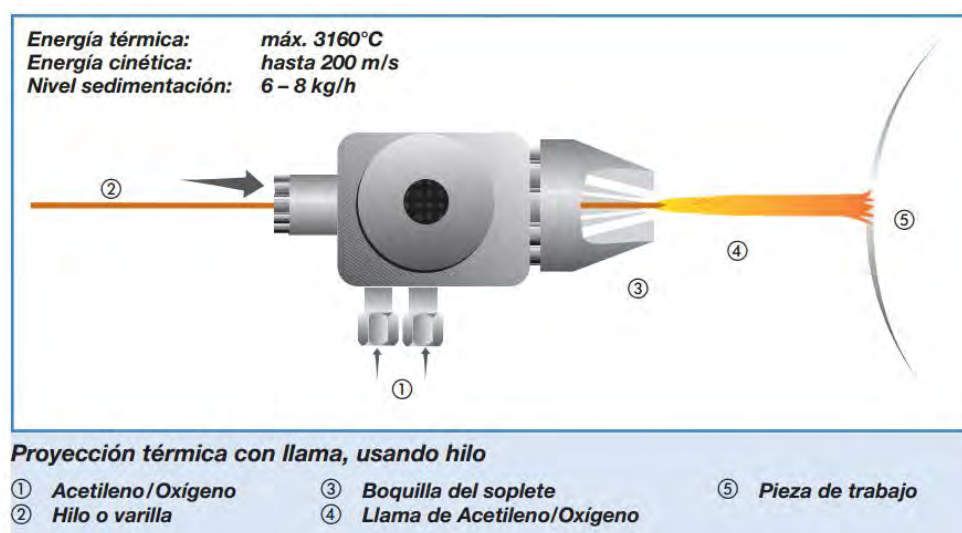


Figura 2.70. Esquema del proceso de proyección térmica con llama usando hilo, fuente: (Abello Linde, 2012).

2.5.3.3.c. Oxyfuel de alta velocidad (HVOF)

Se trata de una variante de la proyección por llama oxyfuel. Mediante esta técnica se produce una combustión continua de gas a grandes presiones en el interior de una cámara de combustión, en cuyo centro es aportado el material de recubrimiento en forma de polvo.

La alta presión de gas combustible y oxígeno, que se produce dentro de la cámara de combustión y de la tobera de expansión situada detrás, produce la necesaria gran velocidad de salida en el chorro de gas (Figura 2.71). De esta forma se aceleran las partículas a grandes velocidades, produciendo un recubrimiento muy denso con unas propiedades de adherencia excelentes. El oxígeno se utiliza para crear una combustión a temperaturas de 2500 a 3100 °C (Thorpe, 1993).

Debido a la aportación a una temperatura específica, el material de recubrimiento no sufre grandes alteraciones metalúrgicas; por ejemplo es mínima la formación de carburos

estructurales. Con este método se producen capas extremadamente finas y con gran precisión de tolerancia. Como gases combustibles pueden usarse propano, propileno, etileno, e hidrógeno.

Campos de aplicación de esta técnica son las superficies de deslizamiento de las planchas domésticas a vapor, rodillos para la industria fotográfica, piezas de maquinaria para las industrias química y petroquímica, por ejemplo bombas, válvulas correderas, válvulas de esfera, juntas mecánicas, etc. (Moskowitz & Trelewicz, 1997). El equipamiento necesario para realizar la proyección térmica de alta velocidad viene representado por la Figura 2.72, la Figura 2.73 y la Figura 2.74.

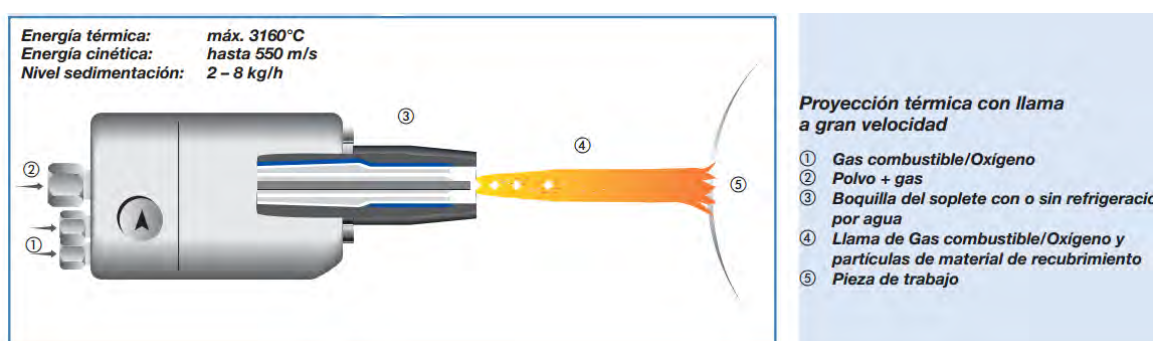


Figura 2.71. Esquema del proceso de proyección térmica de alta velocidad (HVOF), fuente: (Abello Linde, 2012)

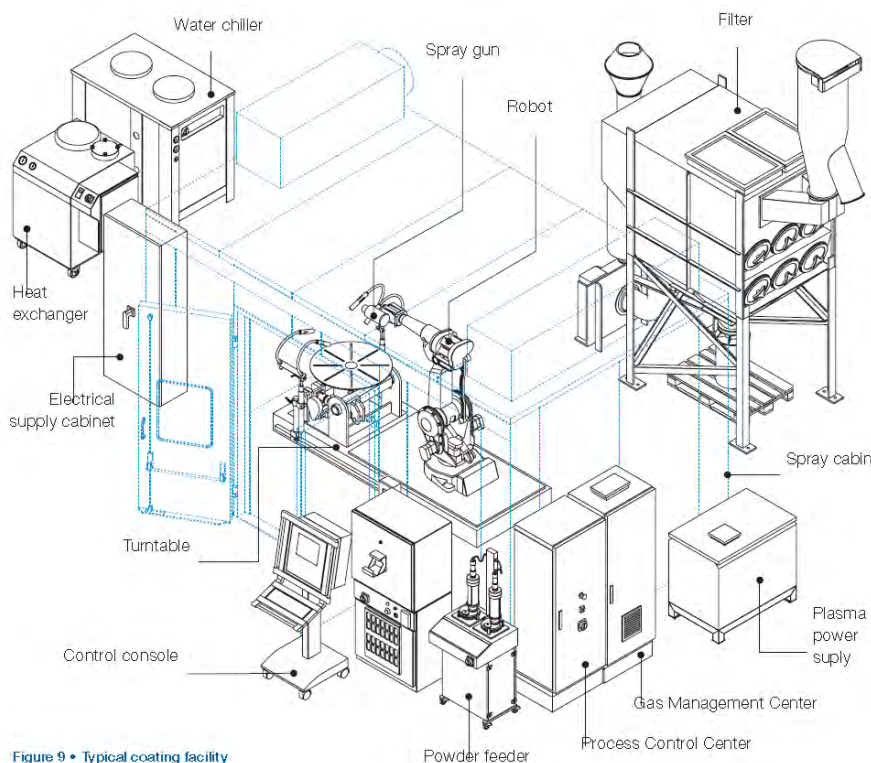


Figura 2.72. Esquema de instalaciones básico, fuente: Sulzer-Metco.



Figura 2.73. El equipo Multicoat de Sulzer Metco está compuesto por: 1) Mesa del operador; 2) Centro de control del proceso; 3) Pistola de proyección DJ2600; 4) Sistema de regulación de la pistola; 5) Alimentador de polvo; 6) Chiller y 7) Centro de control de los gases, fuente: (Sulzer-Metco).



Figura 2.74. Imagen de la (a) cabina de proyección y del (b) robot, fuente: (Gutmar S.A).

2.5.3.3.d. Proyección térmica por detonación (D-gun)

La proyección térmica por detonación de llama es un proceso de aplicación intermitente. El “cañón de detonación” consiste en un tubo de salida, en cuyo extremo final se encuentra la cámara de combustión. Dentro de ésta se hace detonar con una chispa la mezcla aportada de acetileno, oxígeno y material de recubrimiento en polvo (Figura 2.75). La onda de choque que se produce en el tubo acelera las partículas del material, las cuales se calientan en la parte frontal de la llama y son proyectadas a gran velocidad, en un chorro dirigido sobre la superficie preparada de la pieza. Después de cada detonación tiene lugar un barrido de limpieza de la cámara de combustión y del tubo, usando nitrógeno.

El excelente nivel de calidad de las capas de recubrimiento justifica, en muchos casos, el mayor coste de la instalación. Campos de aplicación típicos de esta técnica son: émbolos sumergidos de condensadores de gases o bombas, rotores de turbinas de vapor, condensadores de gases o turbinas de expansión, rodillos para máquinas de papel en el sector húmedo, rodillos de calandras, etc.

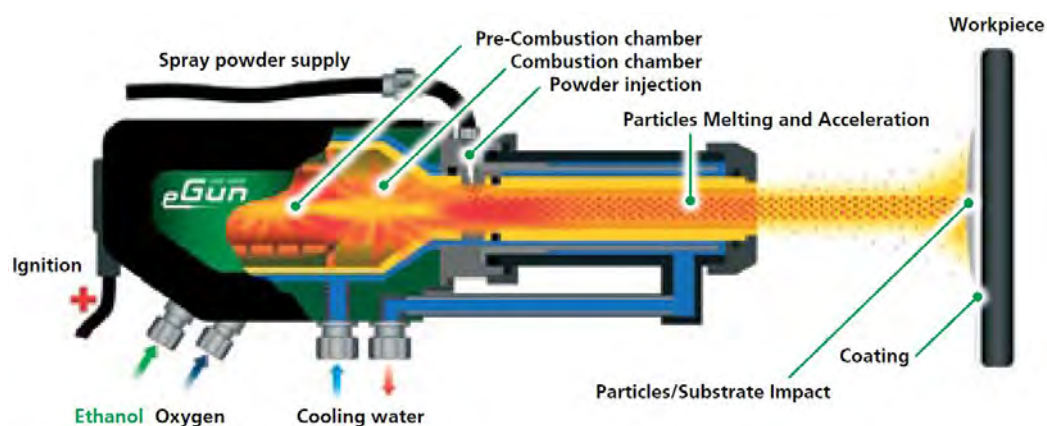
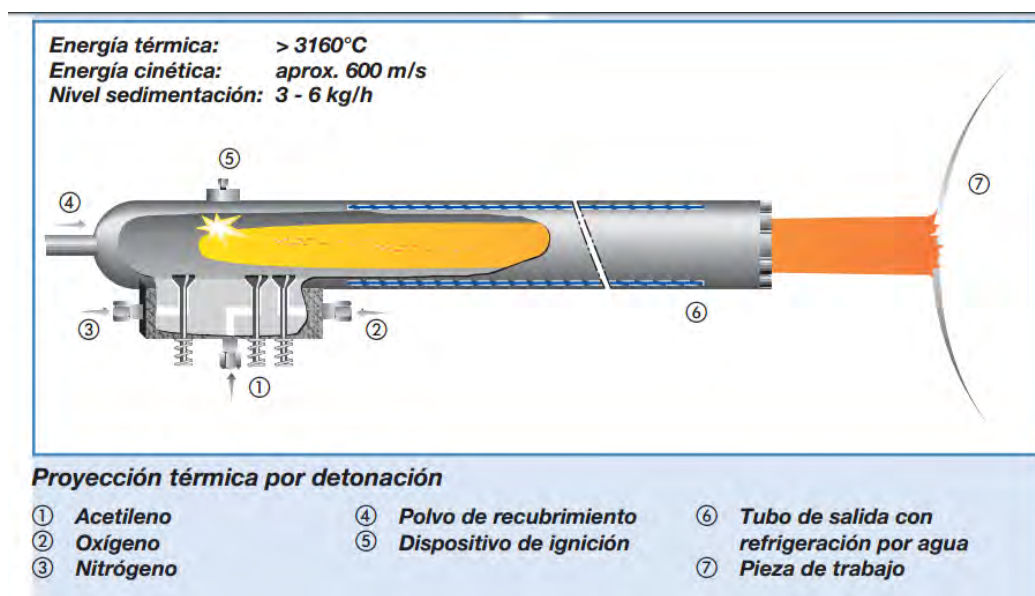


Figura 2.75. Esquema del proceso de proyección térmica por detonación, fuente: (Abello Linde, 2012).

2.5.3.4. Proyección Térmica Fría de Alta Velocidad (Cold Spray)

En los últimos 10 años, el proceso de proyección térmica en frío ha experimentado un aumento significativo de las patentes publicadas en la innovación e implementación de nuevos procesos en varios sectores industriales (Goldbaum, Poirier, Irissou, Legoux, & Moreau, 2015). La proyección fría es una tecnología novedosa para la obtención de recubrimientos y recargues, que se incluye en el campo de la proyección térmica. Debido a que las temperaturas de trabajo son relativamente bajas (siempre por debajo de los puntos de fusión del material), es una técnica ideal para depositar materiales sensibles a la temperatura como materiales nanoestructurados, amorfos o reactivos al oxígeno.

La proyección fría es un proceso de obtención de recubrimientos y recargues en donde partículas de pequeño tamaño (5 - 50 μm) son aceleradas por un gas presurizado (nitrógeno o helio) que se calienta a temperaturas comprendidas entre los 300 y los 800 $^{\circ}\text{C}$, hasta alcanzar velocidades supersónicas. El mecanismo de este proceso está basado en las propiedades que adquieren las partículas al proyectarlas a una determinada presión y temperatura. El estudio y control de estas variables permite la obtención de recubrimientos a partir de partículas en estado sólido. Hay una diferencia básica entre las técnicas convencionales de proyección térmica y la denominada proyección fría. Mientras que en las primeras el sistema necesita elevada energía térmica y cinética para formar el recubrimiento, en el caso de la proyección fría la energía cinética es mayoritaria en el proceso, tal como puede observarse en la Figura 2.76.

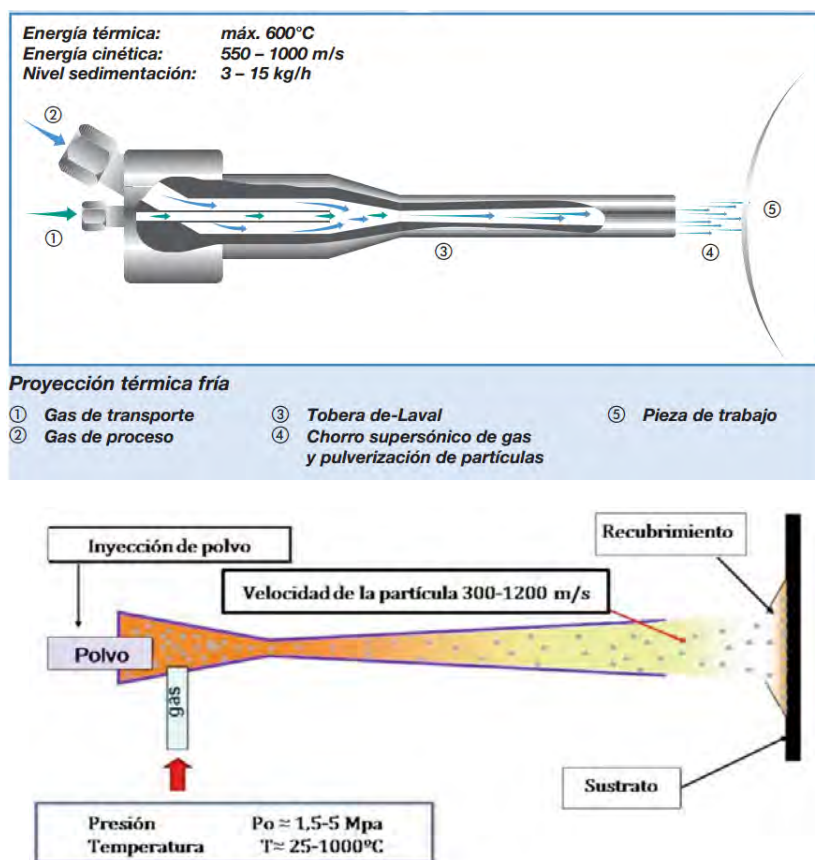


Figura 2.76. Esquema del sistema de proyección fría, fuente: (Villa et al., 2012), (Abello Linde, 2012).

En la **proyección térmica fría de alta velocidad** la parte de energía cinética del proceso (velocidad de las partículas) es incrementada, mientras que la correspondiente a la energía térmica es reducida, lo que conduce a recubrimientos prácticamente libres de óxidos. Este proceso es conocido como CGDM (Cold Gas Dynamic Spray Method), llevado a cabo en las instalaciones representadas en la Figura 2.77.

El material a proyectar es acelerado a más de 1000 m/s, por medio de un gas que es calentado hasta 600 °C y sometido a la presión adecuada. El flujo de partículas puede concentrarse en una superficie desde 1,5 x 2,5 mm a 7 x 12 mm. La tasa de deposición varía de 3 a 15 kg/h.

Experiencias de laboratorio demuestran que los recubrimientos aplicados mediante esta técnica, son de alta densidad y que las partículas proyectadas quedan fuertemente unidas. En comparación con los procesos tradicionales que requieren el calentamiento de las partículas a proyectar a temperaturas cercanas a la de fusión, el CGDM solo precisa calentar las partículas unos pocos cientos de grados, lo que reduce drásticamente la oxidación de las partículas y en consecuencia el contenido en óxidos del recubrimiento. El recubrimiento no experimenta cambios asociados al bajo calentamiento sufrido.

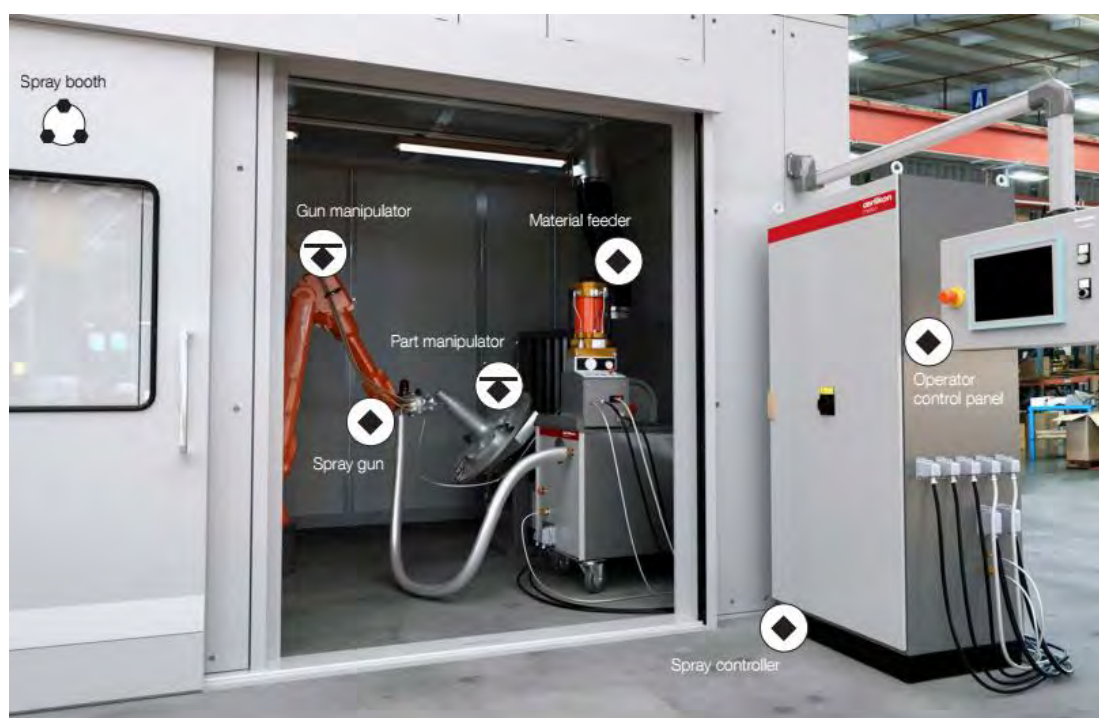


Figura 2.77. Equipamiento de proyección fría, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).

La reducción en los costes (materia prima, gases...), la disminución de los tratamientos superficiales (pre-proyección como post-proyección), el aumento de la vida útil de las piezas en servicio, la disminución de los problemas asociados a la fusión del material proyectado (oxidación, corrosión, tensiones residuales a tracción...), el mantenimiento de las estructuras de partida, etc., han hecho de la proyección fría una técnica de proyección eficiente, más ecológica y económicamente más asequible que las técnicas de proyección y de deposición convencionales (Villa et al., 2012).

2.5.4. MATERIALES DE PROYECCIÓN TÉRMICA

En principio, cualquier material que no se descompone cuando se funde se puede utilizar como un material de recubrimiento de proyección térmica. Dependiendo del proceso de proyección térmica, el material de recubrimiento puede tener forma de hilo o en polvo. En la Tabla 2, se enumera algunas de las clases de materiales frecuentemente más usados, junto con sus características y ejemplos de aplicaciones. La elección del material de recubrimiento más adecuado para cada aplicación específica requiere un adecuado conocimiento sobre los materiales.

Clases de materiales más utilizados como recubrimientos en proyección térmica			
Material Class	Typical Alloy	Characteristics	Example Application
Pure metals	Zn	Corrosion protection	Bridge construction
Self-fluxing alloys	FeNiBSi	High hardness, fused minimal porosity	Shafts, bearings
Steel	Fe 13Cr	Economical, wear resistance	Repair
MCrAlY	NiCrAlY	High temperature corrosion resistance	Gas turbine blades
Nickel-graphite	Ni 25C	Anti-fretting	Compressor inlet ducts
Oxides	Al ₂ O ₃	Oxidation resistance, high hardness	Textile industry
Carbides	WC 12Co	Wear resistance	Shafts

Tabla 2.7. Clases de materiales más utilizados como recubrimientos en proyección térmica, fuente: (Metco, 2012).

Aparte de las características físicas, tales como coeficiente de expansión, densidad, conductividad térmica y punto de fusión, los factores adicionales, tales como: forma de las partículas, distribución de tamaño de partícula y el proceso de fabricación de material en polvo influyen en el rendimiento de recubrimiento. Como la mayoría de materiales de proyección están disponibles como aleaciones o mezclas, esto conduce a un número casi ilimitado de posibilidades de combinación.

2. 6. APLICACIONES INDUSTRIALES

2.6.1. INTRODUCCIÓN

La industria de la proyección térmica experimentó un crecimiento sin precedentes durante el período entre 1960 y finales 1990, tal como se muestra en la Figura 2.78. Los principales impulsores de este crecimiento son: la introducción comercial del plasma, arco eléctrico, y HVOF, la mejora de los equipos de control, la introducción de nuevos materiales y las innovaciones llevadas a cabo por los fabricantes de equipos en nuevas aplicaciones.

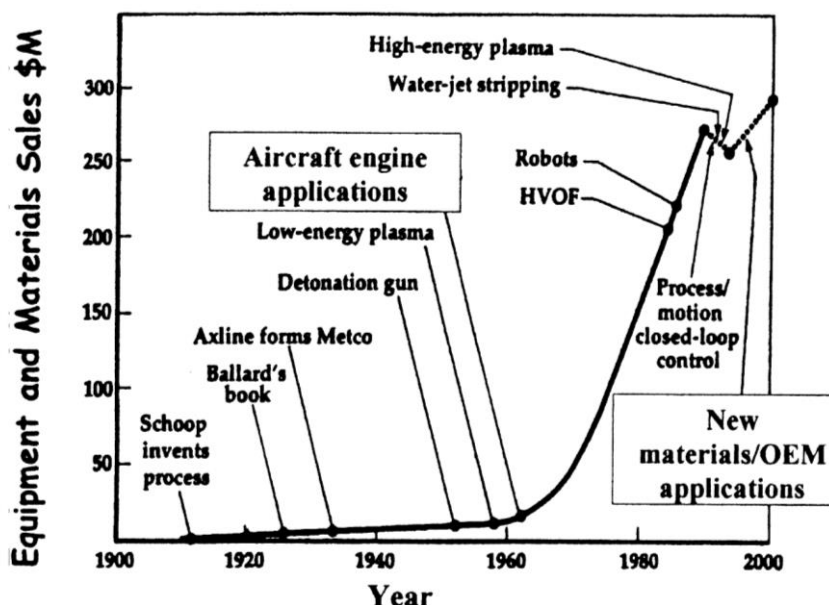


Figura 2.78. Desarrollos a lo largo del tiempo durante el crecimiento de la industria de la proyección térmica, fuente: (C.C. Berndt, State University of New York at Stony Brook).

Tal como representan la Tabla 2.8, la Tabla 2.9, la Tabla 2.10 y la Tabla 2.11, la industria utiliza de forma importante recubrimientos aplicados mediante proyección térmica. El aumento de su uso es debido a su capacidad de alcanzar mejoras en:

- Resistencia al desgaste
- Resistencia al calor (recubrimientos de barrera térmica)
- Control dimensional
- Resistencia a la corrosión y la oxidación
- Propiedades eléctricas (resistencia y conductividad)

Otras áreas importantes que determinarán el crecimiento de la industria de la proyección térmica según (Knight & Smith, 1998) y (Thorpe, 1993), son las siguientes:

- Avances continuos en los equipos de control de procesos (robótica, control de movimiento, tecnología de presión de gas, sensores en tiempo real, etc.)
- Mejora de los métodos de ensayos no destructivos y evaluación de recubrimientos
- Mejora de la comprensión y la optimización del proceso de la proyección en frío
- Síntesis de diamante y su deposición

Procesos de proyección térmica usados en varios sectores industriales

Industry sector	Oxyfuel	Spray/fuse	HVOF	D-Gun	Air plasma	Vacuum plasma	Shroud plasma
Aero gas turbine	X		X	X	X	X	X
Agriculture	X	X			X		
Architectural	X	X			X		
Automotive engines	X		X		X		
Business equipment			X	X	X		
Cement and structural clays	X	X	X				
Chemical processing	X	X	X	X	X		
Copper and brass mills	X						
Defense and aerospace	X		X	X	X	X	
Diesel engines	X		X		X		
Electrical and electronic			X	X	X	X	
Electric utilities			X		X		
Food processing	X	X	X	X	X		
Forging	X		X				
Glass manufacture		X		X	X		
Hydro-steam turbines	X		X	X	X	X	X
Iron and steel casting			X		X		
Iron and steel manufacture	X	X			X		
Marine manufacture and repair	X						
Medical			X	X	X	X	X
Mining, construction, and dredging	X	X	X		X		
Nuclear			X	X	X		
Oil and gas exploration	X	X	X	X	X		
Printing equipment			X	X	X		
Pulp and paper	X		X		X		
Railroad	X		X		X		
Rock products	X	X	X		X		
Rubber and plastics manufacture	X	X	X		X		
Screening							
Ship and boat manufacture and repair	X						
Land-based gas turbine	X		X	X	X	X	
Steel rolling mills	X	X	X		X		
Textile	X		X	X	X		
Transportation, non-engine	X			X	X		

Source: Frank Hermanek

Tabla 2.8. Procesos de proyección térmica usados en varios sectores industriales, fuente: (Davis & Associates, 2004).

Recubrimientos aplicados a través de la proyección térmica según sectores industriales

Industry sector	Carbides	Self-fluxing	Iron and steel	Nickel alloys	Superalloys	MCrAlY	Cobalt alloys	Nonferrous
Aero gas turbine	X		X	X	X	X	X	X
Agriculture		X	X	X				X
Architectural	X							X
Automotive engines	X			X	X	X	X	
Business equipment								X
Cement and structural clays		X	X					X
Chemical processing			X	X	X		X	
Copper and brass mills							X	
Defense and aerospace	X	X	X	X	X	X	X	X
Diesel engines	X		X	X	X	X	X	
Electrical and electronic								X
Electric utilities		X	X	X			X	X
Food processing		X	X					
Forging		X	X	X	X		X	
Glass manufacture	X	X	X					
Hydro-steam turbine	X	X	X	X	X		X	X
Iron and steel casting		X	X					X
Iron and steel manufacture		X	X	X	X		X	X
Medical								X
Mining, construction, and dredging		X	X					X
Nuclear								
Oil and gas exploration		X	X	X			X	X
Printing equipment								X
Pulp and paper		X	X	X				X
Railroad		X	X	X				X
Rock products		X	X					X
Rubber and plastics manufacture		X	X	X			X	
Screening			X					
Ship and boat manufacture/repair			X	X				X
Land-based gas turbine	X		X	X	X	X	X	X
Steel rolling mills		X	X	X	X		X	X
Textile			X					
Transportation, non-engine			X	X				X

Tabla 2.9 Recubrimientos aplicados a través de la proyección térmica usados en varios sectores industriales, fuente: (Davis & Associates, 2004).

Propiedades de recubrimientos de proyección térmica según aplicaciones industriales

Industry sector	Wear						Thermal barrier	Clearance control			Corrosion/oxidation	Electrical	
	Abrasive	Adhesive	Fretting	Erosion	Cavitation	Impact		Abradable	Abrasive	Restoration		Resistance	Conductivity
Aero gas turbines	X	X	X	X			X	X	X	X	X		
Agriculture	X			X		X				X			
Architectural	X					X							
Automotive engines	X	X		X		X	X	X	X	X	X	X	
Business equipment	X	X	X										
Cement and structural clays	X					X				X	X		
Chemical processing	X			X						X	X		
Copper and brass mills	X									X	X		
Defense and aerospace	X	X	X	X	X	X	X			X			
Diesel engines	X	X		X		X	X			X	X		
Electrical and electronic													
Electric utilities	X	X		X	X	X				X	X		
Food processing	X									X			
Forging	X	X				X				X	X		
Glass manufacture	X	X								X	X		
Hydro-steam turbines	X	X	X	X	X					X	X		
Iron and steel casting	X			X		X				X	X		
Iron and steel manufacture	X			X		X				X	X		
Medical	X		X								X		
Mining, construction, and dredging	X			X	X	X				X	X		
Nuclear											X		
Oil and gas exploration	X	X		X		X				X	X		
Printing equipment	X	X								X			
Pulp and paper	X				X	X				X	X		
Railroad	X	X				X				X	X		X
Rock products	X					X				X	X		
Rubber and plastics manufacture	X			X		X				X	X		
Screening	X					X				X	X		
Ship and boat manufacture/repair	X			X						X	X		
Land-based gas turbines	X	X	X	X			X	X	X	X	X		
Steel rolling mills	X	X				X				X	X		
Textile	X									X			
Transportation, non-engine	X	X					X			X	X	X	

Source: Frank Hermanek

Tabla 2.10 Propiedades de recubrimientos de proyección térmica según aplicaciones industriales, fuente: (Davis & Associates, 2004).

Aplicaciones Industriales

Alternativa al cromo duro

Recubrimientos HVOF aplicados mediante proyección térmica pueden ser utilizados como una alternativa del cromado duro como protección contra la corrosión.



Tren delantero de un F5 Tiger con Recubrimiento WC / CoCr

Implantes médicos

Anclaje fuerte y duradero de los implantes ortopédicos, tales como articulaciones de la cadera artificiales, donde el acabado de la superficie es de gran importancia.



Recubrimiento biocompatible de titanio en un implante de cadera

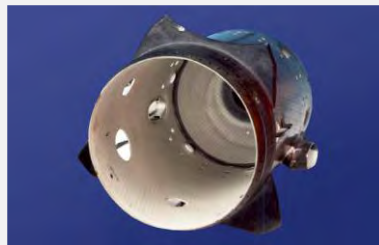
Maquinaria textil

Estos recubrimientos se caracterizan por una definición precisa y la topología de la superficie. La textura de la superficie es de particular importancia para componentes de producción en contacto con el hilo para maximizar la producción de fibras.



Componentes de maquinaria textil

Industria aeroespacial



Cámara de combustión



Álabe de turbinas de gas

Industria del acero y el papel	 <p><i>Recubrimiento HVOF de un tambor rotativo en la industria papelera.</i></p>	 <p><i>Recubrimiento antifricción en un rodamiento</i></p>
Plasma al vacío	<p>Recubrimientos cerámicos pueden ser aplicados en la industria de bienes de consumo, como en la base de esta plancha, en la que se aplica como protección contra el desgaste. Un recubrimiento de un material anti-adherente se aplica posteriormente. Recubrimientos similares también se utilizan en sartenes anti-adherentes.</p>	 <p><i>Base recubierta de una plancha de vapor</i></p>
Industria de la automoción	<p>Recubrimientos para bloques de motor de aluminio. Los orificios de los cilindros de los motores están recubiertos por medio de una herramienta de plasma rotativa, que puede aplicar recubrimiento al interior de los agujeros pequeños y conseguir una superficie resistente.</p>	 <p><i>Dual-RotaPlasma™</i></p>
Reparación de componentes industriales	<p>La proyección térmica se puede utilizar también en los procedimientos de reparación para restaurar los componentes hasta conseguir las dimensiones originales. Recubrimientos de Ni-Cr, Ni-Al o Ni-Cr-Al se utilizan como materiales de reparación para aceros aleados.</p>	 <p><i>Procedimiento de reparación</i></p>

Tabla 2.11. Procesos Industriales con proyección térmica, fuente: (Metco, 2012).

2.6.2. TRATAMIENTO DE LA BIOMASA

El número de calderas de biomasa en Europa ya es superior a 1000, y la cantidad va en aumento debido a las acciones para reducir las emisiones de gas de efecto invernadero (Okša, 2015). Las calderas de biomasa a menudo experimentan una fuerte corrosión por la acción perjudicial de algunos elementos de los combustibles. En la quema de biomasa, los componentes perjudiciales son: cloro, potasio y metales pesados, que pueden causar oxidación activa o corrosión en caliente, incluso a temperaturas bastante bajas (Figura 2.79). Para aumentar la resistencia a la corrosión de los componentes del intercambiador de calor en estas instalaciones, deben aplicarse, o bien aceros aleados o recubrimientos protectores.

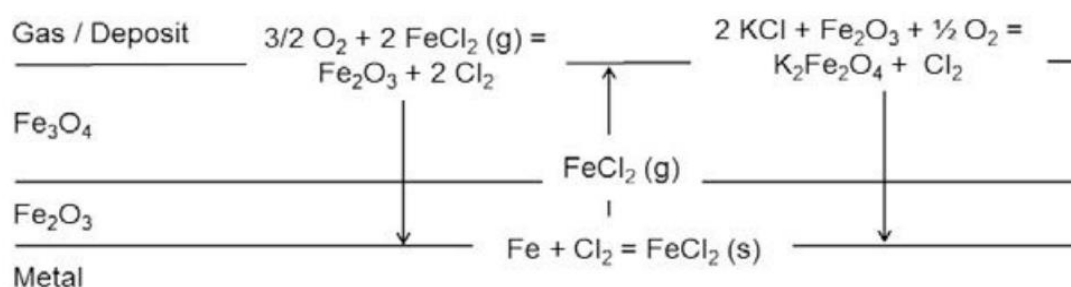


Figura 2.79. Una ilustración esquemática del circuito de reacción de oxidación activa causada por el cloro. Las reacciones son similares para NaCl, fuente: (Okša, 2015).

En un caso concreto, una fuga se produjo en las tuberías de acero al carbono tipo St35,8 (Figura 2.80b), situadas en la caldera de una planta de quema de biomasa (madera principalmente) de 40 MW (Figura 2.80a). A partir de este fallo, (Okša, Auerkari, Salonen, & Varis, 2014) estudió el comportamiento de diferentes recubrimientos aplicados sobre la superficie de la tubería con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión.

Para ello, se proyectaron térmicamente mediante oxyfuel de alta velocidad (HVOF), tres recubrimientos (Ni-24Cr-16.5Mo, Ni-22Cr-5Fe-9Mo-4Nb y Ni-22Cr-10Al-1Y) sobre las tuberías de acero al carbono tipo St35,8. El ensayo de corrosión llevado a cabo en la misma planta de biomasa, duró 2 años, en donde la temperatura del gas de combustión antes del economizador frío era de 360-400 °C, y antes del economizador caliente aproximadamente de 520 a 800 °C. Después de su exposición en tales condiciones, se analizaron los recubrimientos y los materiales del sustrato con MEB-EDX (Figura 2.81), obteniendo las siguientes conclusiones:

- El fallo de la tubería fue causado por la corrosión inducida por el cloro, probablemente reforzada por la presencia de KCl-ZnCl₂ y el alto contenido de vapor del agua.
- Los tubos sin recubrir fueron corroídos severamente, mientras que los que fueron recubiertos con NiCr16Mo, NiCr9Mo y NiCr10AlY a través de proyección térmica (HVOF) exhibieron excelente resistencia a la corrosión.
- El tubo de acero al carbono St35.8 fue corroído con fuerza durante los dos años de exposición en la caldera de biomasa donde principalmente se quemaba leña con alto contenido en humedad. Varios milímetros de espesor de pared del tubo se consumieron con una tasa de corrosión máxima de 2,3 mm/año.

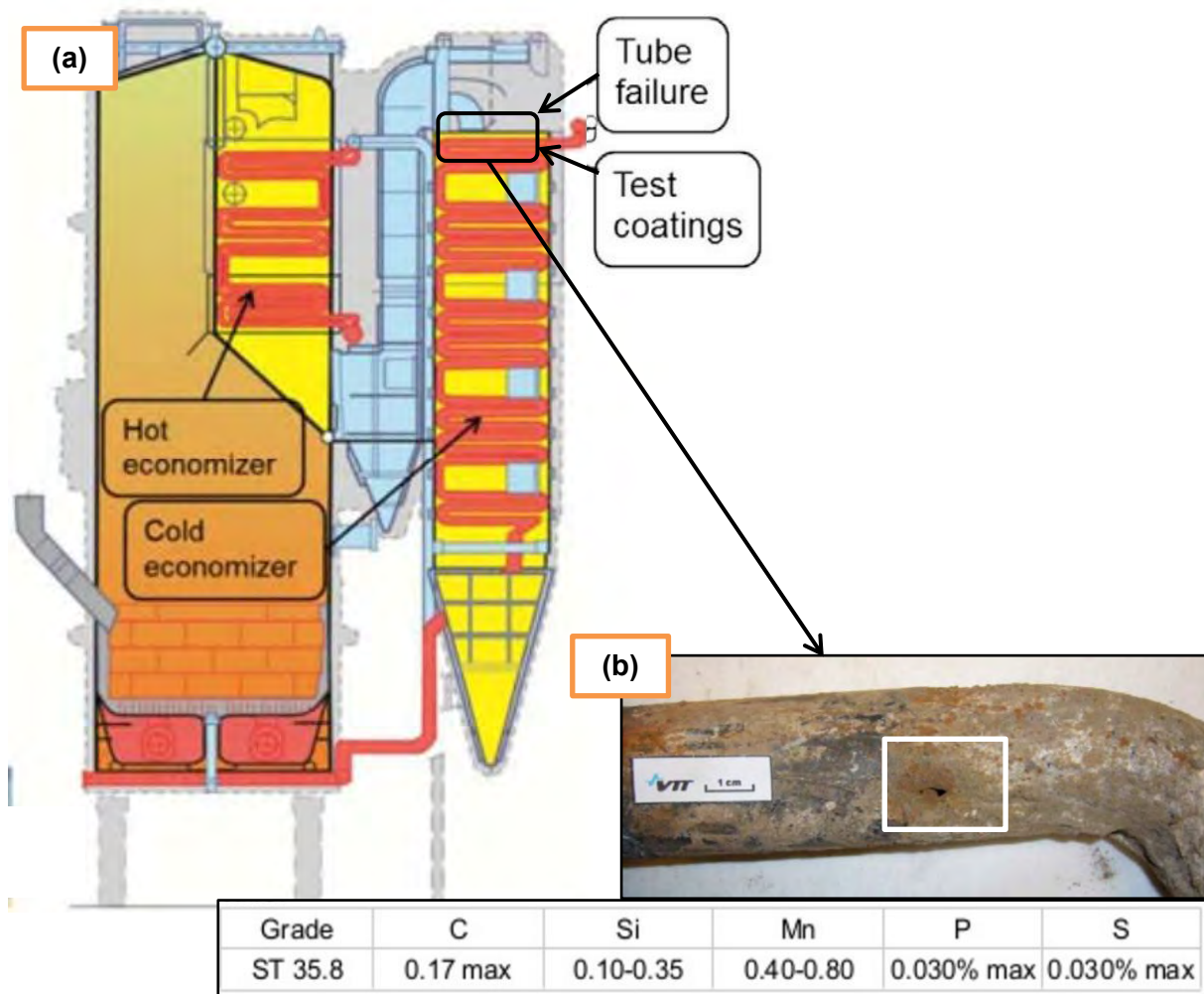


Figura 2.80. (a) Caldera de biomasa donde se indica la zona de corrosión, (b) composición del acero al carbono (tipo St35.8) de la tubería y detalle del fallo que causó una fuga en una caldera de biomasa, fuente: (Okša, 2015).

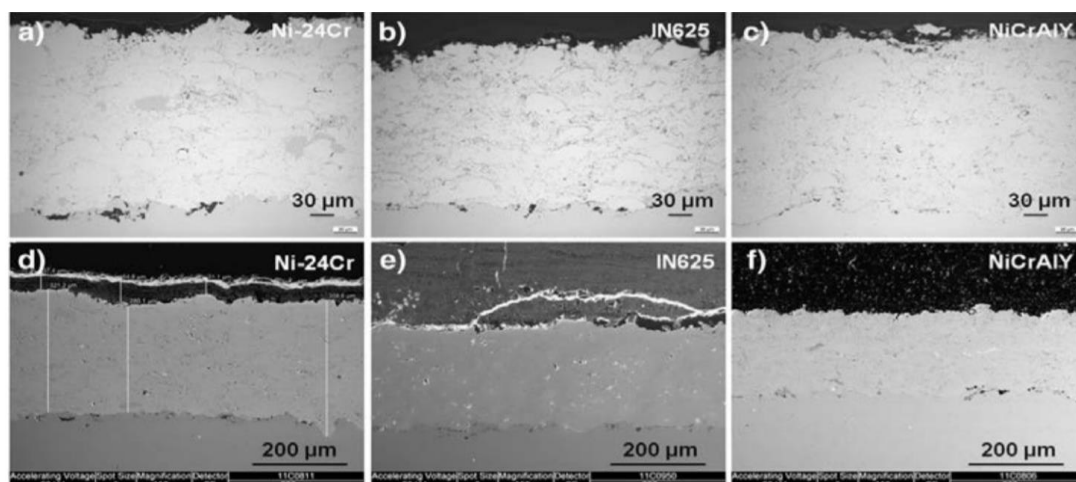


Figura 2.81. Imágenes MEB de las secciones transversales de recubrimiento antes (a) NiCr16Mo, (b) IN625, y (c) NiCrAlY, y después de la exposición de dos años: (d) NiCr16Mo, (e) IN625, y (f) NiCrAlY, fuente: (Okša, 2015).

2.6.3. TURBINA DE GAS

Se ha pronosticado que para el año 2035, la generación de electricidad representarán alrededor del 40% del consumo mundial de energía (Mobil Exxon, 2012). Esta demanda de energía mundial estará formada por una mezcla de soluciones energéticas, incluyendo los combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural), los biocombustibles, energía eólica y solar. Los recubrimientos por proyección térmica permiten muchas aplicaciones en todas estas áreas de generación de energía (Davis & Associates, 2004).

Los materiales de recubrimiento utilizados incluyen una amplia gama de metales, cerámicas, polímeros y mezclas especializadas de cada uno. Las aplicaciones de turbinas industriales de gas (IGT), (Figura 2.82a), y las aeroespaciales (Figura 2.82b), constituyen aproximadamente el 60% del mercado mundial de proyección térmica global que incluye materiales, equipos, consumibles y/o servicios de recubrimiento (HANNEFORTH, 2006). El 40% restante se distribuye en un gran número de aplicaciones en el petróleo y el gas, las industrias biomédicas, de pulpa y papel, y la electrónica.

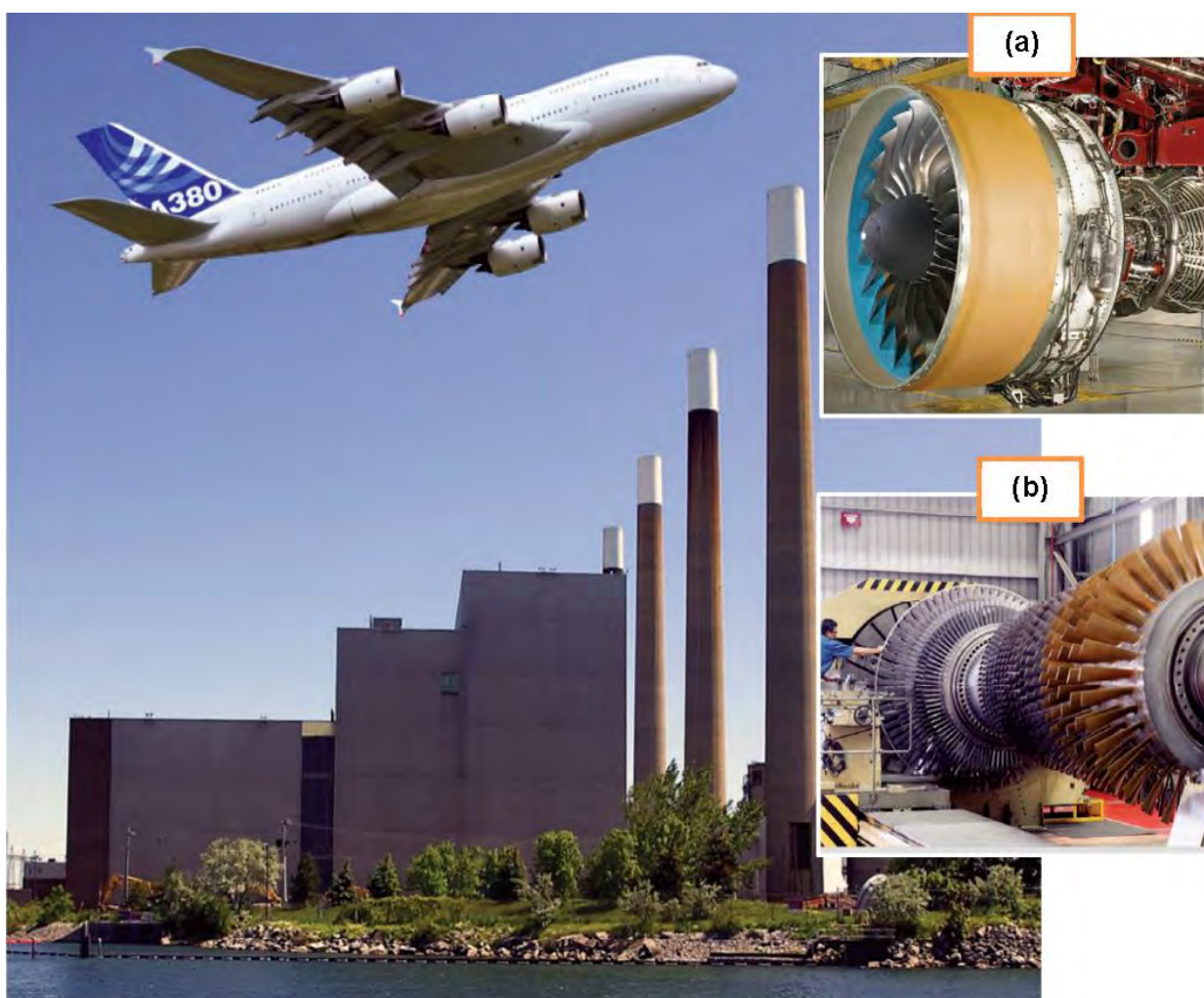


Figura 2.82. (a) Turbinas de gas industriales (IGT) y (b) aeroespaciales, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).

2.6.3.1. Generación de energía

Para hacer un uso eficiente del combustible las centrales de ciclo combinado de hoy en día utilizan turbinas de gas y vapor que trabajan conjuntamente. Es el caso de la planta de ciclo combinado de 510 MW de potencia nominal, tipo GE FlexEfficiency 50 (marca comercial de General Electric Company), la cual combina además campos de energía solar y eólica (Figura 2.83). Por lo tanto, esta central consume menos combustible, hasta un 10% menos de recursos que las centrales de ciclo combinado existentes la misma salida de potencia (Hardwicke & Lau, 2013). Estos avances técnicos pueden propiciar nuevos desarrollos en la industria de proyección térmica para alcanzar el alto grado de integración y las eficiencias requeridas en los procesos de ciclo combinado.

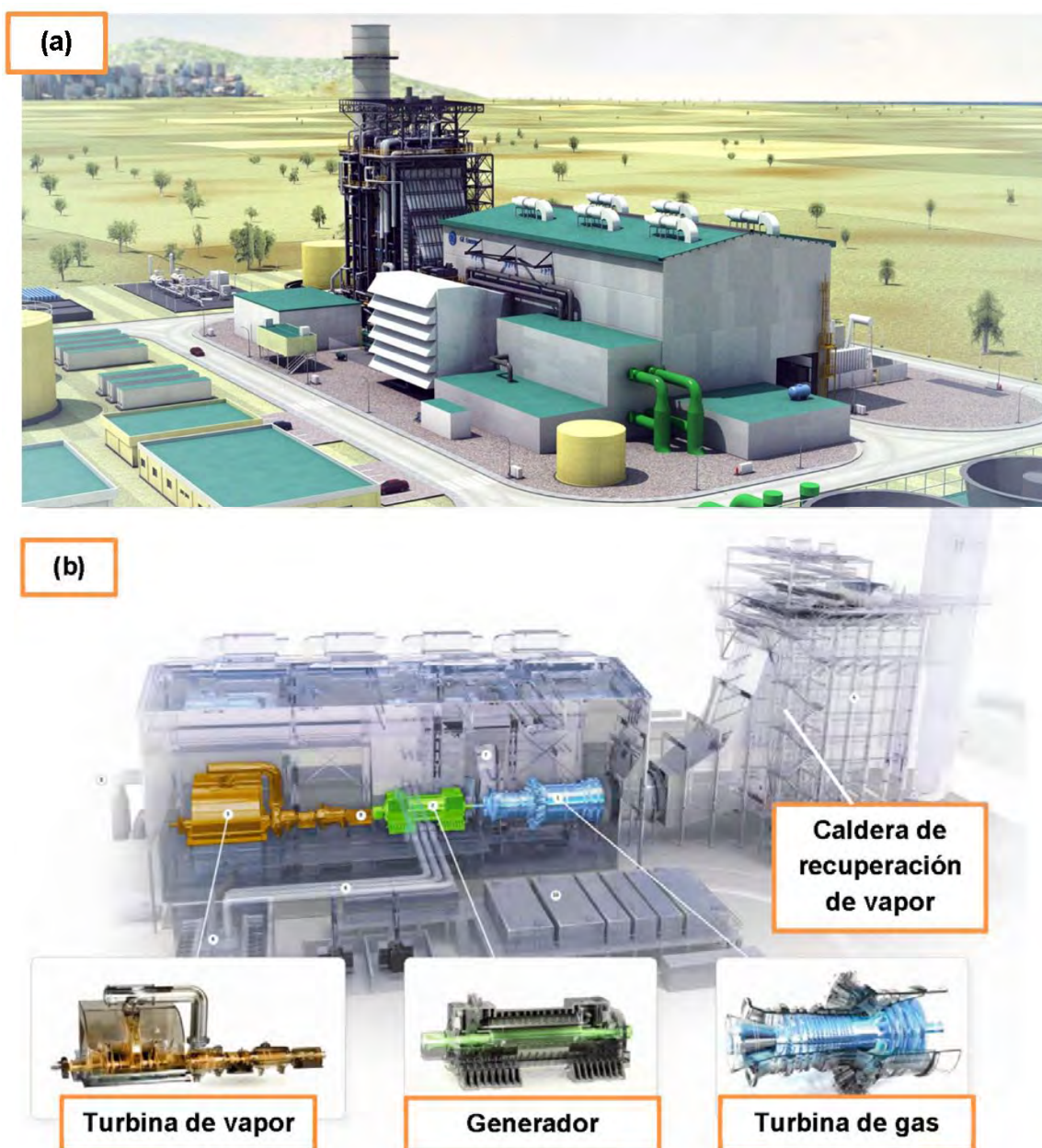


Figura 2.83. Planta de ciclo combinado GE FlexEfficiency 50, (a) vista general e (b) interior, fuente: (General Electrics, 2013).

Dos ejemplos de mejora de la eficiencia en el proceso de ciclo combinado de tecnología FlexEfficiency se ha experimentado en las turbinas de gas GE 7F-03 de la planta de energía de TransCanadá en Ravenswood, Nueva York, y en la instalación de cogeneración Río Mackay en Alberta, ya que han aumentado su producción en 5% y 10%, respectivamente (General Electrics, 2013).

La tecnología de la empresa General Electrics también se encuentra en la Central de Ciclo Combinado de Castellón cuyas instalaciones se representan en la Figura 2.84. Concretamente, en la Figura 2.84a se detalla el esquema de su funcionamiento, y en la Figura 2.84b se representa la vista exterior de la central.

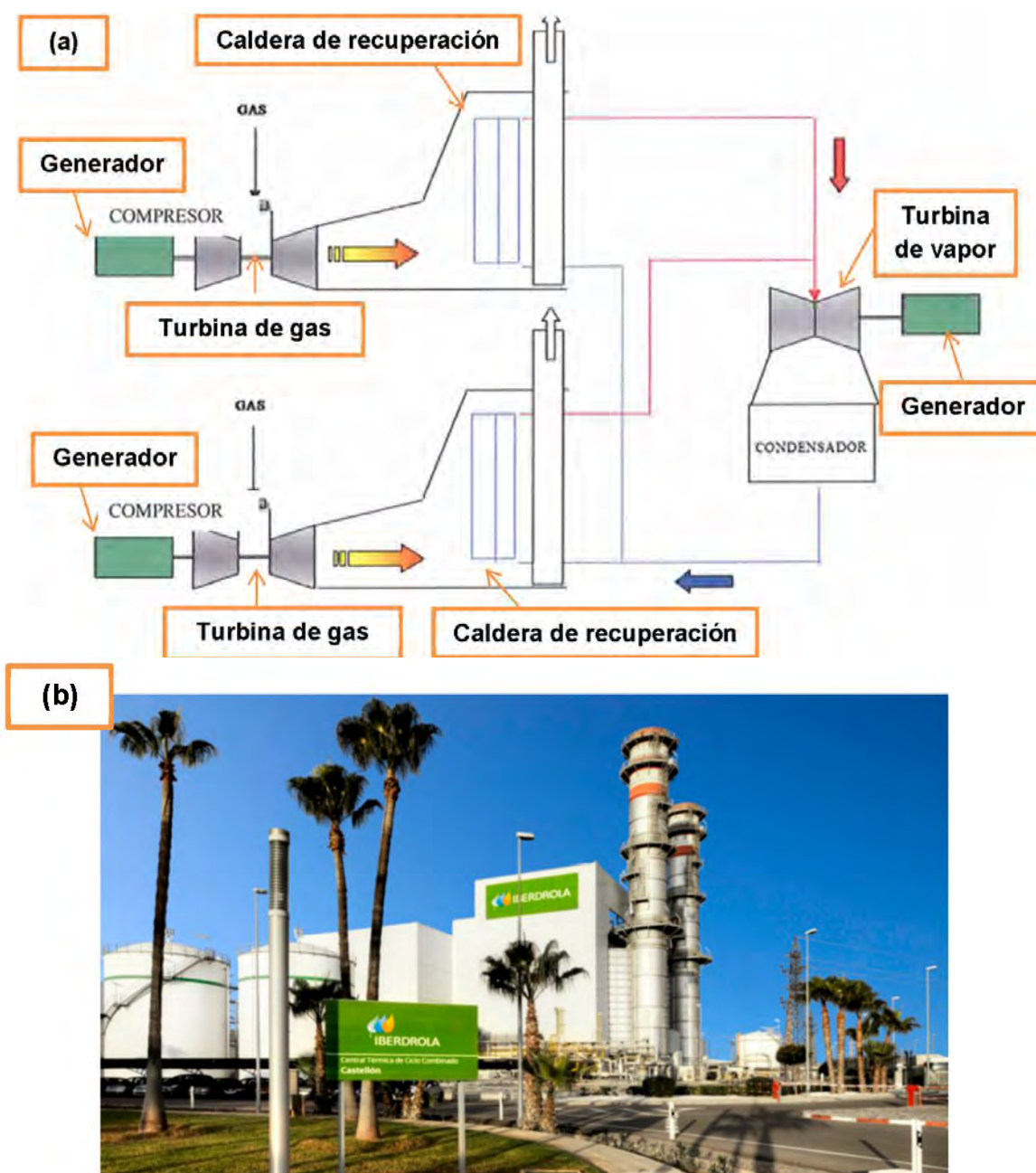


Figura 2.84. Central de Ciclo Combinado de Castellón (a) esquema de funcionamiento y (b) vista exterior de sus instalaciones, fuente:(IBERDROLA, 2015).

Con el fin de mejorar la eficiencia en las turbinas (Figura 2.85), trabajos realizados han demostrado que la vida de los componentes de una turbina de gas, con y sin revestimiento dependen en gran modo del tipo de combustible utilizado, la duración de los ciclos de funcionamiento de la turbina y la temperatura que ha de soportar la superficie del componente (Schilke, Foster, & Pepe, 1991). La tendencia a alcanzar temperaturas superiores aumenta la necesidad de recubrimientos más resistentes a la oxidación y corrosión a esas temperaturas. La Figura 2.86 muestra las secciones de una turbina de gas terrestre Siemens SGT-750, que se utiliza para la generación de energía.

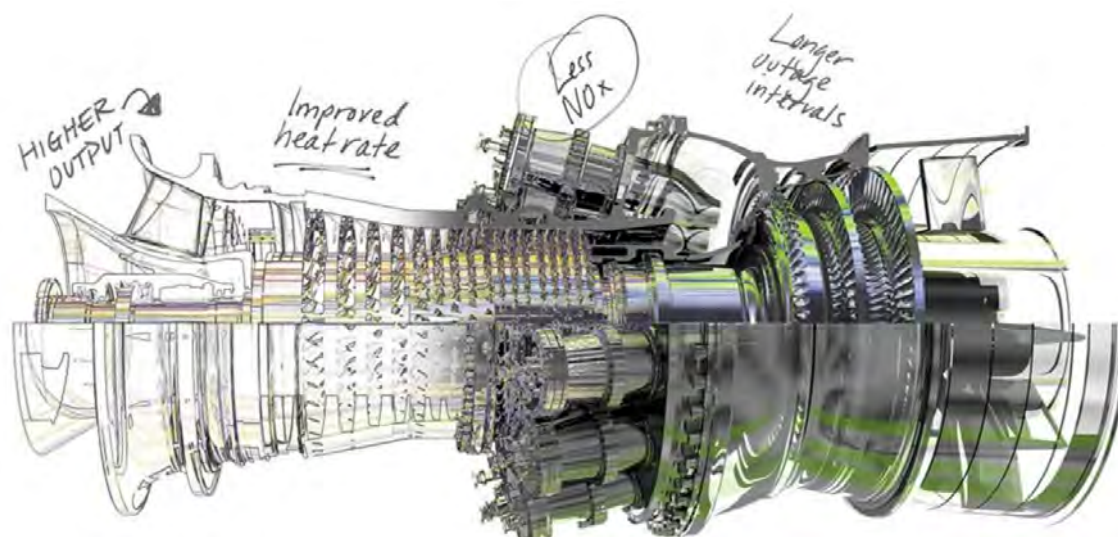


Figura 2.85 Identificación de mejoras a realizar en una turbina de gas para aumentar su eficiencia, fuente: (General Electrics, 2013).

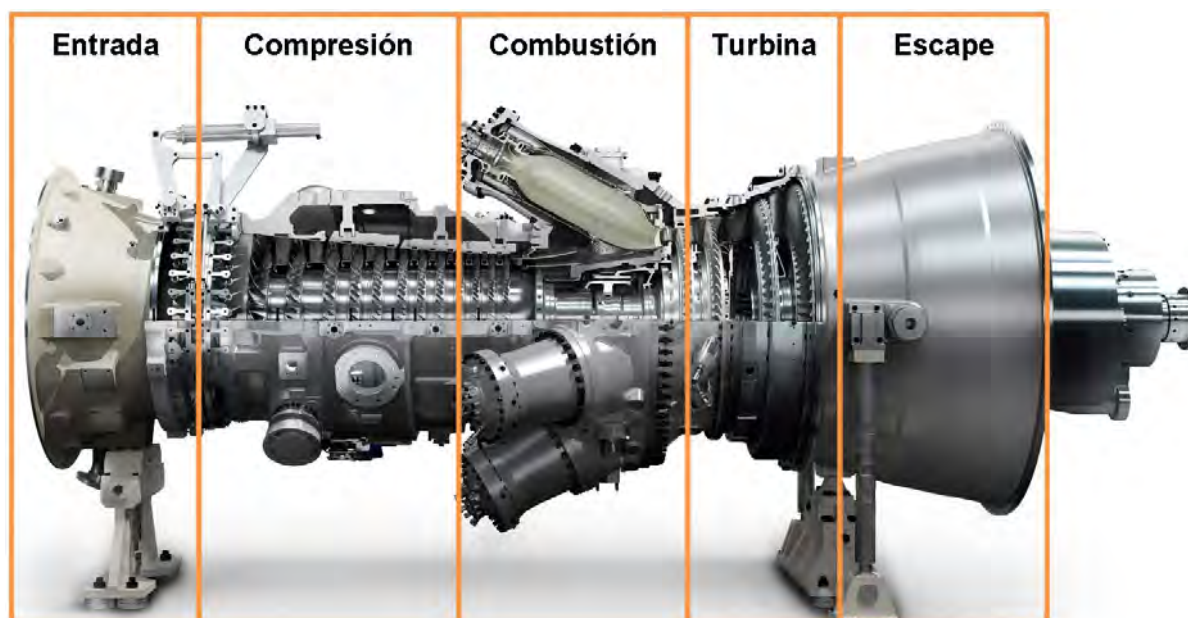


Figura 2.86. secciones de una turbina de gas terrestre Siemens SGT-750 de alta eficiencia energética (40%), fuente: (Yuan, 2014).

En la turbinas de gas, se toma aire a través de la sección de entrada y es comprimido mediante el mecanismo **compresor**. En las **cámaras de combustión**, el aire comprimido se mezcla con los combustibles, que luego se encienden produciendo gases de alta temperatura y alta presión. Los gases calientes, con muy alta velocidad, impactan a los álabes de la sección de la **turbina** produciendo la rotación del eje para generar energía. Después de pasar la sección de turbina, los gases salen a través del **escape** con menor temperatura y presión (Hardwicke & Lau, 2013).

En la Figura 2.87 se muestra en la una sección transversal esquemática de una turbina de gas industrial donde se identifican los componentes más afectados por las altas temperaturas. También se indican los recubrimientos que son aplicados por proyección térmica para evitar la oxidación y la corrosión a altas temperaturas.

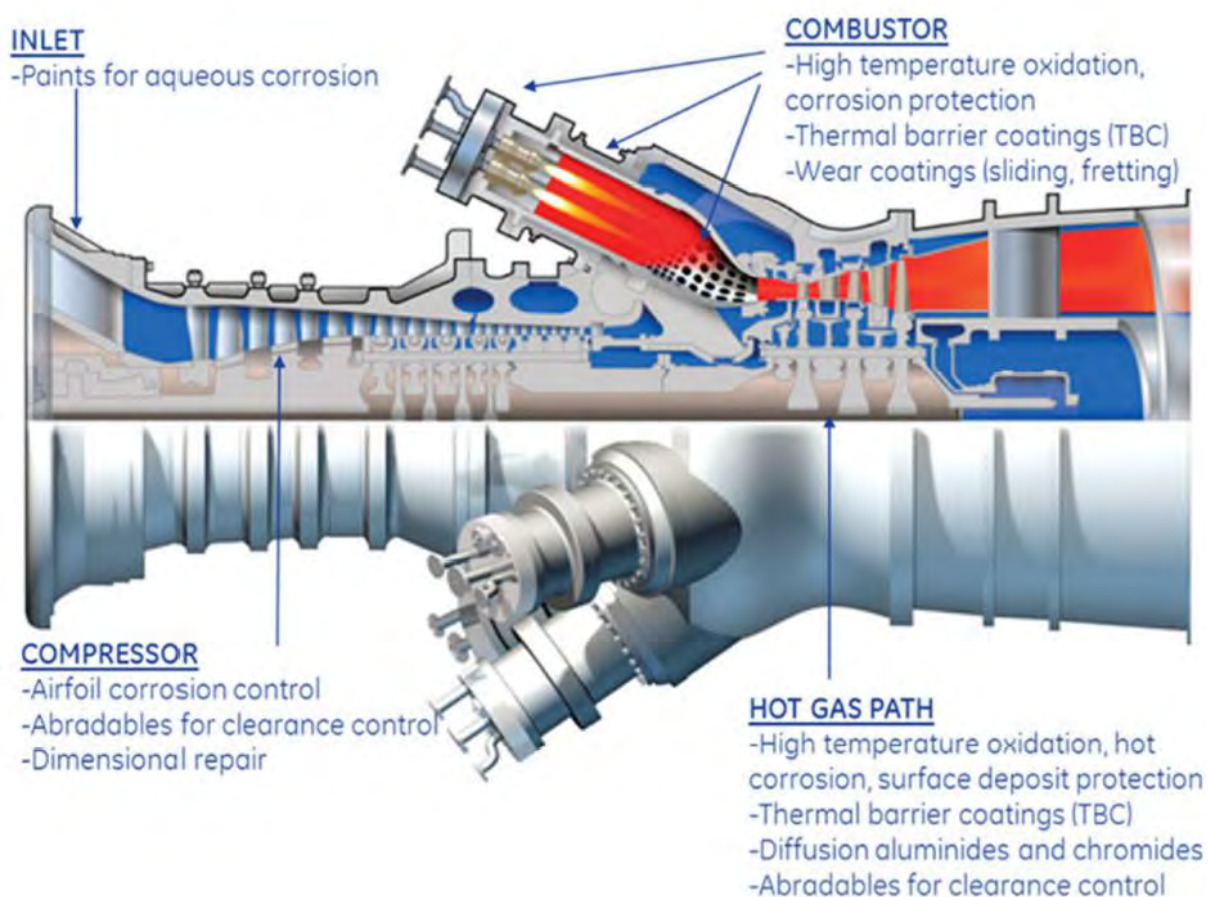


Figura 2.87. Partes de una turbina de gas tradicional con recubrimientos aplicados por proyección térmica para evitar la oxidación y la corrosión, fuente: (Hardwicke & Lau, 2013).

Diversos materiales se utilizan en turbinas de gas en las diferentes secciones en función de sus propiedades mecánicas y la limitación de la temperatura. Para las turbinas de gas industriales de la Figura 2.87, la entrada de aire y los componentes de la compresión permanecen generalmente a temperaturas más bajas ($<600\text{ }^{\circ}\text{C}$), por lo tanto, para la fabricación de los componentes en estas secciones se utilizan aleaciones de base Fe.

En una turbina o motor de avión, en las partes que no han de soportar temperaturas muy elevadas se utilizan generalmente aleaciones ligeras de Al/Ti de alta resistencia (Reed, 2006). El aire comprimido se calienta mucho en el final de la sección de compresión y la temperatura aumenta drásticamente en las secciones de combustión y la turbina. En estas secciones, se utilizan aleaciones basadas en Ni y/o Co como material de base para los álabes móviles (blades) y los alabes fijos (vanes) para aguantar las altas tensiones incluso hasta aproximadamente 800 °C (Davis & Associates, 2004). Para proteger el material que actúa como sustrato de la oxidación a alta temperatura y corrosión en caliente se requiere recubrimientos protectores, que son normalmente ricos en aluminio y/o cromo para formar una capa delgada, densa, continua de alúmina protectora o de cromo en la superficie del recubrimiento para protegerse del ambiente desfavorable. En algunas partes de la turbina de gas, donde las aleaciones no pueden aguantar directamente la elevada temperatura del gas, recubrimientos cerámicos son aplicados sobre sus componentes para disminuir la temperatura de los materiales metálicos del interior (Levi, 2004).

A temperaturas superiores a 900 °C la mayoría de las aleaciones muestran un ataque de oxidación relativamente rápido, ya que sus composiciones no les permiten formar una barrera protectora de la difusión de oxígeno en las primeras etapas de la oxidación (Chester Thomas Sims, Stoloff, & Hagel, 1987). Los recubrimientos aplicados por proyección térmica se emplean ampliamente en la aerodinámica y turbinas de gas para el aislamiento térmico de los componentes sometidos a temperaturas críticas utilizados en: el sellado de la superficie y el control de la hermeticidad; la protección de la corrosión atmosférica; el control de oxidación y la corrosión a alta temperatura; la abrasión, resistencia al desgaste, la erosión; y combinaciones de éstos [(Schilke et al., 1991), (Chester T Sims, 1984)]. Cuanto mayor nivel de rendimiento del recubrimiento, mayor eficiencia en el consumo de combustible y mayor duración de funcionamiento de los componentes de la turbina (Palaniswamy & Manoharan, 2008).

Los recubrimientos de MCrAlY (M de Ni y/o Co) se aplican en gran medida para proteger de la oxidación a alta temperatura y a la corrosión en caliente a los materiales de base de algunos componentes en las turbinas de gas. Las aleaciones de base MCrAlY pueden ser utilizadas como **recubrimientos** (por ejemplo, sobre los álabes en la parte final de la sección de combustión y en los álabes de la parte de baja temperatura de la sección de la turbina), o como **recubrimiento de barrera térmica** (TBC), (por ejemplo, en la cámara de combustión y en los componentes de la turbina de la parte de alta temperatura), [(Reed, 2006), (Bose, 2011) (Nicholls, 2000)].

La aplicación de recubrimientos MCrAlY directamente mediante proyección térmica, tiene una menor dependencia de la composición del sustrato que los recubrimientos aplicados por difusión. La concentración de Cr y Al es importante para la oxidación y la resistencia a la corrosión en caliente de los recubrimientos que, normalmente, tienen una composición en peso de 15-22% Cr y 8-12 %Al (Sloof & Nijdam, 2009).

Los recubrimientos de MCrAlY se basan en una mezcla de β -NiAl, γ -fcc en solución sólida, y fases γ -Ni₃Al (Hardwicke & Lau, 2013). Los elementos de la fase de equilibrio se ilustran en un diagrama de fase Ni-Cr-Al a 1100 °C de la Figura 2.88 (Gleeson, 2006). Además, el porcentaje de 18-22% Cr del recubrimiento promueve la formación de una capa de alúmina continua en concentraciones bajas de Al (Jeurgens et al., 2002).

Es importante señalar que la Cr_2O_3 tiene mayor tasa de crecimiento que la alúmina y se volatiliza en fase gaseosa (CrO_3) a temperaturas superiores a 900°C (Berthod, 2005). La cantidad, la distribución, y la solubilidad de elementos reactivos en el recubrimiento desempeñan un papel importante para actuar contra la degradación y la oxidación [(Muñoz-Arroyo et al., 2001), (Gil et al., 2006)]. La adición de Co en el NiCrAlY es beneficiosa para aumentar la resistencia a la corrosión en caliente a bajas temperaturas (Nicholls, 2000).

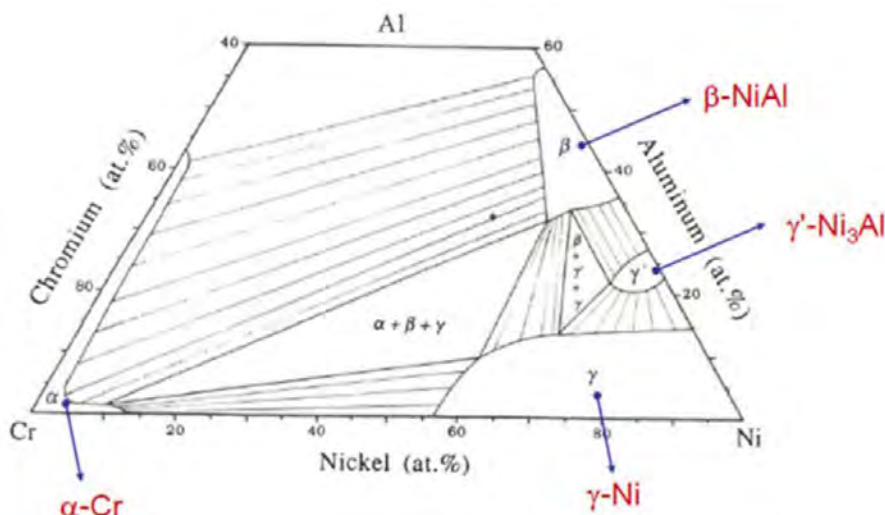


Figura 2.88. Diagrama de fase Ni-Cr-Al a 1100°C , fuente: (D. M. Zhu & Miller, 2008).

Mediante la optimización de las concentraciones de algunos elementos de menor importancia como Y, Si, Hf y Ta, se puede mejorar el rendimiento de los recubrimientos a alta temperatura. Por ejemplo si se añade Y se promueve la formación de una capa de protección de Al_2O_3 (Grabke, 1999) y se mejora la adherencia (Smeggil, 1987). La adición de Si y Hf puede proporcionar un beneficioso efecto sobre la resistencia a la corrosión en caliente, mientras que algunos elementos más pesados como el Ta añadidos en el recubrimiento, puede reducir las tasas de difusión de los elementos de la aleación (Bose, 2011). Los recubrimientos MCrAlY pueden ser depositados o proyectados por una serie de técnicas: proyección de plasma atmosférica (APS), proyección por plasma a baja presión (LPPS), proyección por plasma de vacío (VPS), haz de electrones y deposición física de vapor (EB-PVD), proyección por oxyfuel (OF) y proyección de oxyfuel de alta velocidad (HVOF), (DeMasi-Marcin & Gupta, 1994).

(Piedra González, 2008) realizó un estudio experimental del comportamiento en situación de servicio simulado, en régimen estático, de las barreras anticorrosivas y térmicas a emplear para la protección superficial de los álabes y otros elementos anexos de una turbina de gas, así como de los elementos que operan en el generador de vapor recuperador, que prestan servicio a muy altas temperatura y bajo condiciones de corrosión en caliente en ciclos energéticos combinados, turbina de gas-turbina de vapor. Los recubrimientos anticorrosivos se realizaron con polvos de NiCr y NiCrAlY, utilizando las técnicas de proyección térmica mediante plasma y HVOF, mientras que para la confección de las barreras térmicas se utilizaron las mismas técnicas de proyección para depositar una capa de anclaje de NiCrAlY, seguidamente de una capa aislante de zircona estabilizada con Ytria. Todos los recubrimientos se ensayaron bajo ciclos térmicos alcanzando temperaturas máximas de 800 , 1000 y hasta 1100°C al aire y en un combustor experimental con refrigeración interna de las probetas y en presencia de una

atmósfera con un 10% de oxígeno. Finalmente los recubrimientos anticorrosivos de NiCrAlY proyectados por HVOF dieron los mejores resultados ya que, aparte de su baja porosidad, en el curso de su oxidación se generaron capas continuas de alúmina protectoras.

El principal mecanismo de degradación de los recubrimientos tipo MCrAlY es la pérdida de los elementos de protección debido a difusión bidireccional, cuya tasa aumenta exponencialmente con aumento de la temperatura. Por ejemplo, durante el funcionamiento de la turbina, el aluminio se difunde continuamente hacia los gases calientes para proteger la superficie, así como se difunde hacia sustrato (pobres de aluminio) para mantener equilibrio termodinámico. A largo plazo, el comportamiento del recubrimiento a oxidación depende de la composición inicial del recubrimiento (Hardwicke & Lau, 2013).

Los recubrimientos aplicados por proyección térmica prolongan la vida útil de los componentes, y mejoran la eficiencia de la unidad global. La Figura 2.89a representa un ejemplo de una microestructura de un recubrimiento aplicado para amortiguar las vibraciones. La Figura 2.89b representa la relación entre la capacidad de amortiguación y el tipo de superficie. La Figura 2.89c ilustra las características de los materiales aplicados por proyección térmica para evitar la abrasión (Hardwicke & Lau, 2013).

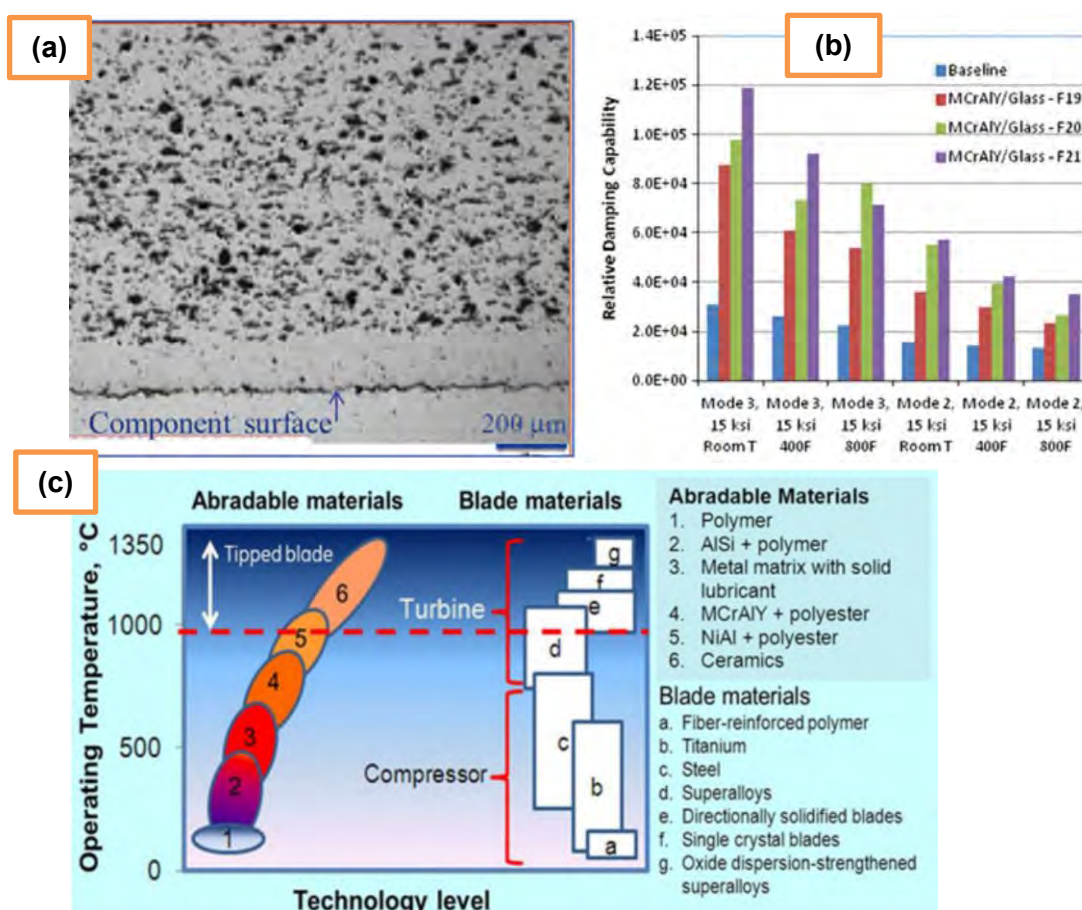


Figura 2.89. (a) Ejemplo de una microestructura de un recubrimiento aplicado por proyección térmica para amortiguar las vibraciones, (b) relación entre la capacidad de amortiguación y el tipo de superficie, variando la temperatura y las características de la microestructura y (c) características de los materiales para evitar la abrasión aplicados por proyección, fuente: (Hardwicke & Lau, 2013).

Recubrimientos de MCrAlY pueden ser aplicados mediante proyección térmica para evitar la abrasión en las juntas entre el extremo del rotor y el borde del disco de la turbina, a lo largo del paso del gas Figura 2.90. Además estos elementos presentan resistencia a la oxidación durante exposición a largo plazo a altas temperaturas (Hannis, McColvin, Small, & Wells, 2007).

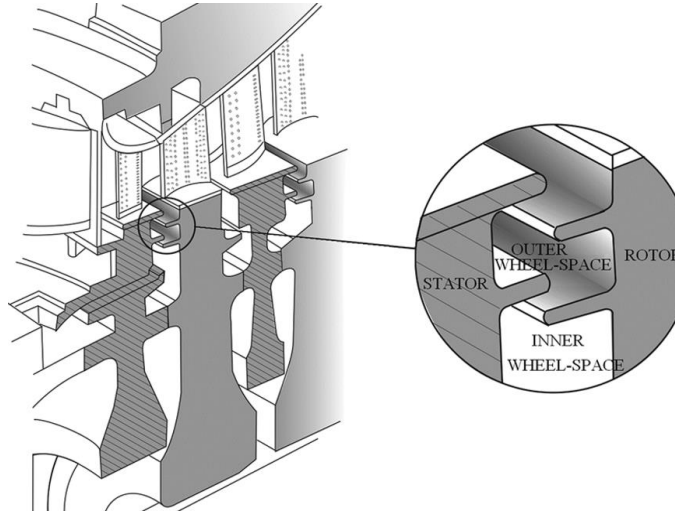


Figura 2.90. Detalle de una junta en una turbina de gas, fuente: (Sangan et al., 2013).

Según (McGraw, Van Deventer, Anton, & Burns, 2006), cuando los álabes de las turbinas requieren ser reparados a lo largo de su periodo de servicio, la forma más eficaz es la eliminación física de la sección dañada y su sustitución por una sección pre-fabricada. Una vez unida la nueva porción al álabe original se puede aplicar un recubrimiento tipo MCrAlY para proteger el sustrato (Figura 2.91).



Figura 2.91. Detalle de la reparación de un álabe en una turbina de gas, fuente: (McGraw et al., 2006).

2.6.3.2. Motores de avión

El recubrimiento MCrAlY se utiliza en componentes de los motores de avión sometidos a altas temperaturas como el que se representa en la Figura 2.92 (Lee, 2006). Uno de los recubrimientos más comunes es el conocido como Amdry995, es un producto Oerlikon de composición Co-32%Ni-21%Cr-85%Al-0.55%Y, que puede proporcionar una vida de servicio de hasta 24 000 h (3 años), como el que aplicó (Feist, Sollazzo, Berthier, Charnley, & Wells, 2012) al motor Rolls-Royce Viper.

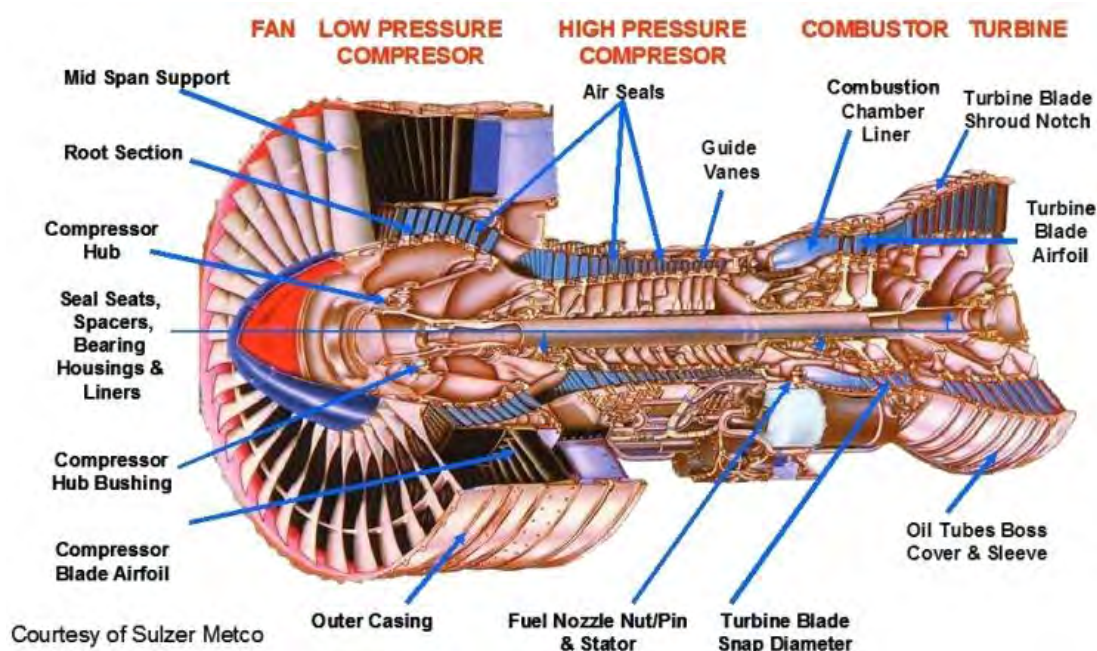


Figura 2.92. Aplicaciones de proyección térmica en las partes de una turbina de la industria aeronáutica, fuente: (Walser, 2004).

Aleaciones de MCrAlY, NiCoCrAlY en concreto, están siendo investigadas para ser aplicadas en motores de avión debido a sus buenas propiedades mecánicas y por su buena resistencia a la oxidación y corrosión. (López & Alvarez, 2012). Con el fin de aumentar su eficiencia, se ha utilizado la observación de la naturaleza para reducir la fricción en superficies y optimizarlas aerodinámicamente (Naraparaju, Schulz, & Büttner, 2015). La reducción de la fricción de la superficie en la industria de la aviación contribuye al ahorro de combustible, que es un aspecto positivo para el medio ambiente y que puede conducir a costes más bajos.

La estructuración de la superficie con microsurcos antifricción (riblets), inspirados en las escamas de la piel de los tiburones (Figura 2.93a), disminuye las turbulencias y la fricción. (Buttner, Schneider PH.D, & Christoph Leyens, 2011) desarrollaron un trabajo en el cual aplicaron el recubrimiento NiCoCrAlY sobre los materiales sustrato IN718, CMSX-4 y TiAl, donde el análisis de oxidación del sustrato IN718 mostró que este material presenta una baja resistencia a la oxidación. Para eso se optó por recubrir la superficie con el recubrimiento NiCoCrAlY que mostró una buena resistencia a la oxidación a altas temperaturas. En este trabajo se desarrolló de formación de microsurcos antifricción (riblets) sobre la superficie del sustrato (Figura 2.93b) y se propusieron aplicaciones potenciales, materiales y recubrimientos en forma de "Riblets" en diferentes áreas motor de avión (Figura 2.93c).

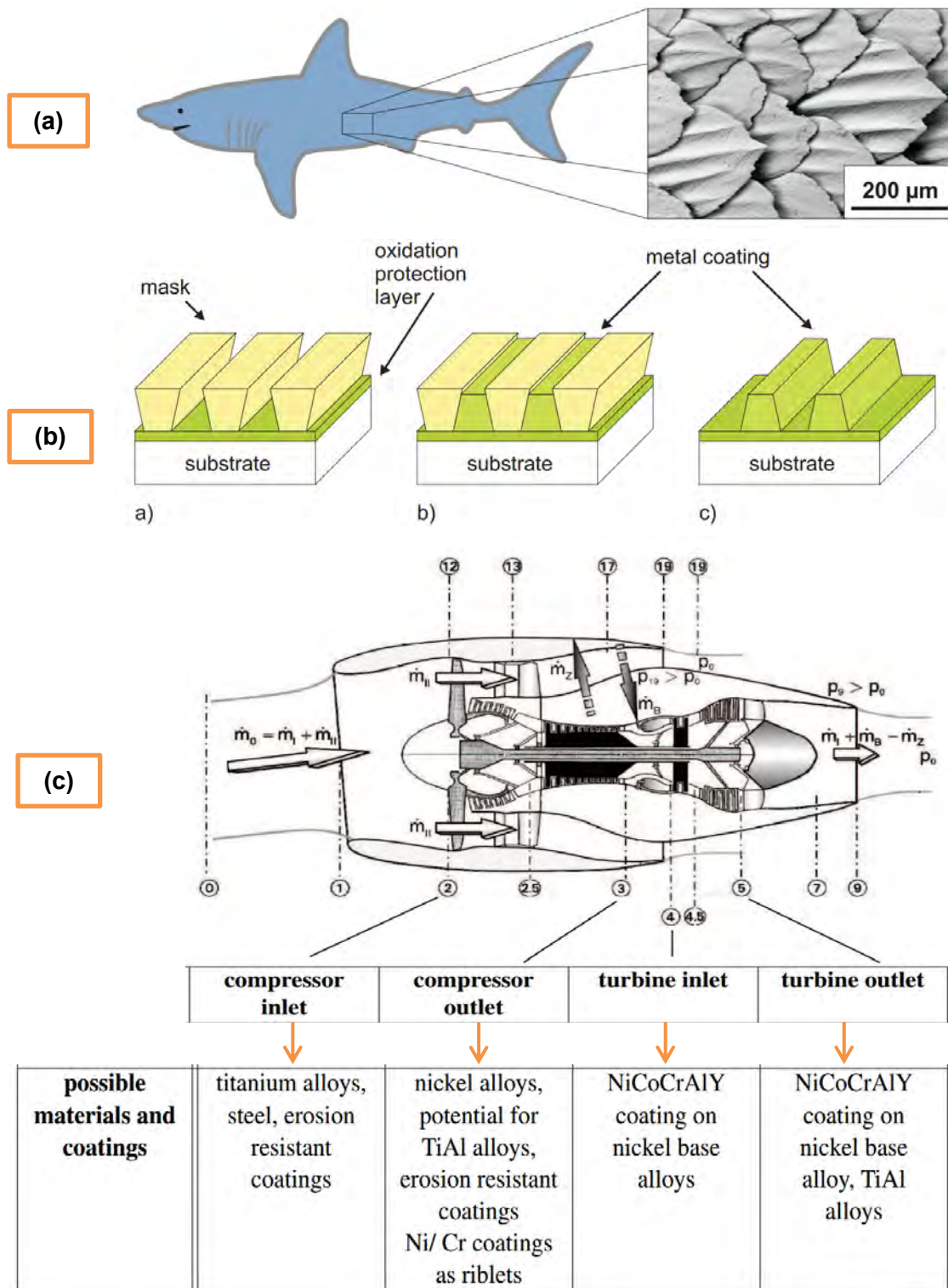


Figura 2.93. (a) Imagen del microscopio electrónico de las escamas de los tiburones que les permiten nadar rápido, (b) esquema del proceso de formación de microsurcos antifricción (riblets) sobre sustrato y (c) aplicaciones potenciales, materiales y recubrimientos en forma de “Riblets” en diferentes áreas motor de avión, fuente: (Buttner et al., 2011).

Por otra parte, el impacto de partículas en los motores de avión (incluyendo ceniza volcánica) en condiciones de alta temperatura producida por el gas caliente en combustión, produce un ataque severo a las superficies de sus elementos y sus recubrimientos, tal como se puede observar en la Figura 2.94. Estas partículas se denominan como "CMAS" (calcio-magnesio-alúmina-sílice) y pueden considerarse como una familia de partículas de cerámica. La arena fina y/o las partículas que se introducen en el motor, se pueden fundir en forma de vidrio de silicato a altas temperaturas ($> 1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Clarke, Oechsner, & Padture, 2012).

Una importante área de investigación se ha iniciado con el fin de disminuir la degradación de los recubrimientos debido a la acción de las CMAS. Para mejorar su resistencia a los depósitos de silicatos fundidos se ha llevado a cabo la modificación, mejora y adaptación de sus composiciones y microestructuras (Li, Hitchman, & Knapp, 2010).

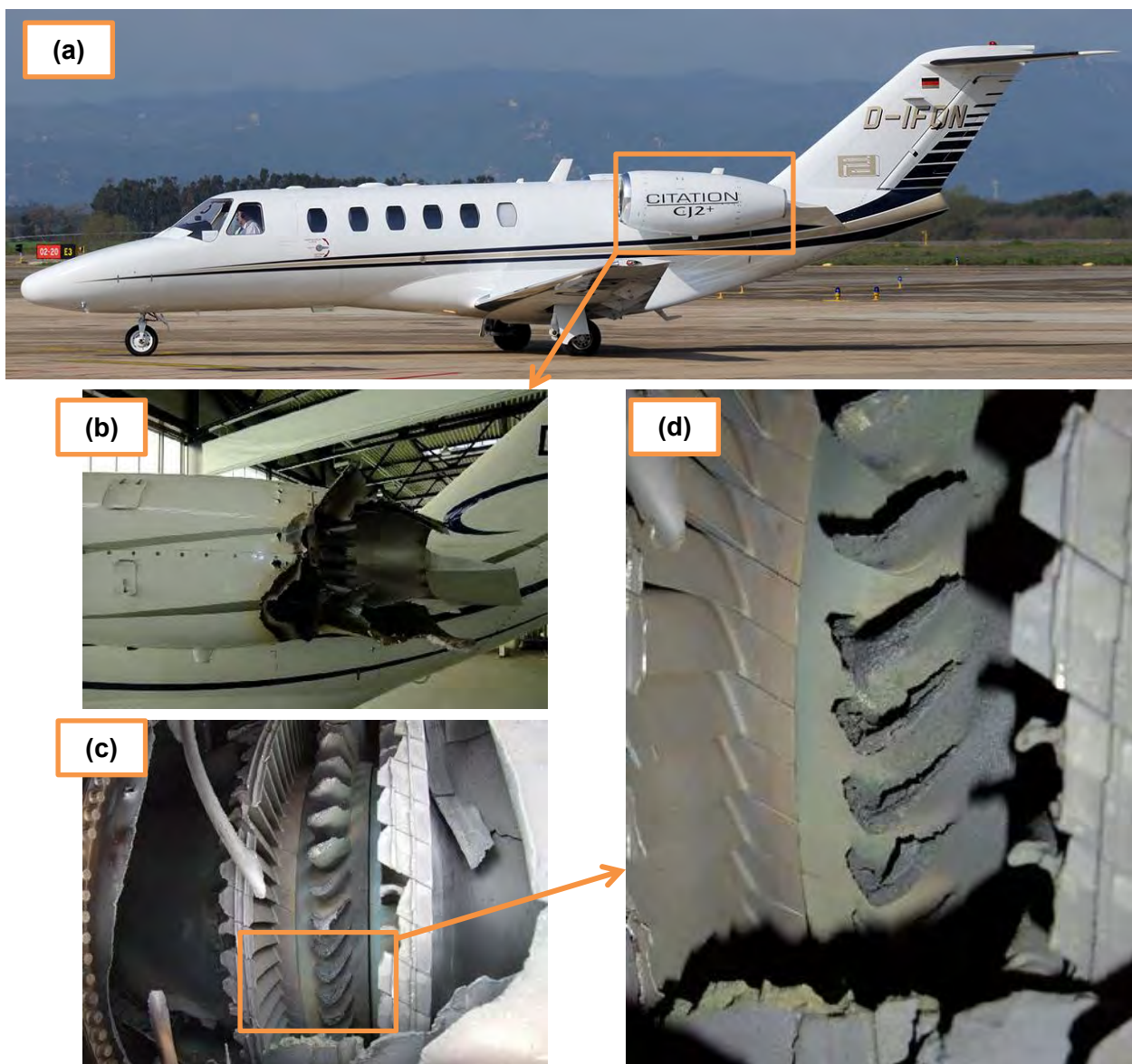


Figura 2.94. Estado de una de las turbinas de un avión CJ2, que estuvo volando entre nubes volcánicas, foto: (Rafa Alventosa).

2. 7. SOSTENIBILIDAD DE LOS PROCESOS DE PROYECCIÓN TÉRMICA

Como hemos mostrado en el apartado anterior, el uso de la tecnología de proyección térmica, como proceso industrial para el tratamiento de superficies se está incrementando de forma considerable. Ante esta situación y el escenario de industrialización en masa se considera necesario por parte del sector de incorporar una visión extendida de la aplicación como parte del ciclo de vida del producto. Este hecho, junto con las características de consumo energético de las operaciones y de los materiales proyectados, establece el inicio de una necesidad de optimizar el proceso de desde la perspectiva de sostenibilidad.

Desde finales de la década de los años sesenta del siglo XX las condiciones del mercado y las presiones de la competencia han forzado una serie de cambios continuos sobre los procesos de fabricación y en las prácticas de gestión. Como resultados aparecieron los estándares de calidad, las técnicas de gestión de la calidad total o la fabricación ajustada (*Lean Manufacturing*).

Esta situación ha forzado la elaboración de estándares y normativas en todos los ámbitos y niveles que han establecido que sea necesario certificarse en muchos casos con esta normativa para poder ser suministrador, bien de otra empresa o bien para el cliente final, dependiendo de la pieza o producto.

En este sentido, en la última década ha surgido un nuevo concepto que establece el adjetivo “*ecológico*” casi todas las actividades. Los procesos de fabricación no han quedado fuera de esta tendencia y ha surgido tendencias a trabajar en el ámbito de la fabricación sostenible.

Este concepto va un poco más allá de los modelos iniciales de calidad total o de fabricación ajustada pues deben incorporar actividades que analicen todo el ciclo de vida del producto e integrarlas para las fases no sólo de diseño sino también de fabricación.

Por ello, aunque no sea el objetivo principal de esta disertación y con el propósito de establecer los pilares de futuros trabajos de una optimización metódica del proceso, entendemos que se requiere, al menos, iniciar un estudio de sostenibilidad del proceso de recubrimientos metálicos.

2.7.1. PRINCIPIOS DE SOSTENIBILIDAD INDUSTRIAL

La base de los principios de sostenibilidad viene determinada por el modelo de la triple cuenta de resultados (Graedel and Allenby, 2011) que combina la optimización de objetivos medioambientales, sociales y económicos de forma que la intersección de los tres supone un inequívoco desarrollo sostenible (Figura 2.95).



Figura 2.95. Modelo de la Triple cuenta de resultados para el desarrollo sostenible, (fuente: Graedel and Allenby, 2011).

En el sentido más práctico, el Departamento de Asuntos Económicos y Sociales de Naciones Unidas estableció unos objetivos sectoriales para dicho desarrollo sostenible de entre los cuales nos deberemos centrar en el grupo número 9 de “*Industria, Innovación e Infraestructura*” (Figura 2.96).



Figura 2.96. Objetivos de desarrollo sostenible establecidos por DESA/UN, fuente: (United Nations, 2016).

Para este grupo de “*Industria, Innovación e Infraestructura*” se hace necesario, por tanto, establecer unos indicadores que permitan supervisar el proceso. De forma orientativa el Departamento de Asuntos Económicos y Sociales de Naciones Unidas también establece un marco de indicadores que permite disponer de un punto de partida para cualquier modelo y que, en el ámbito de la producción, establece como indicadores globales el consumo de material y de energía así como la generación de desechos y el transporte (Figura 2.97).

Patrones de consumo y de producción	Consumo de Material	Intensidad de uso de material en la economía	Transferencias como porcentaje del Ingreso Nacional Bruto
			Consumo interno de materiales
	Uso de Energía	Consumo anual de energía. Total y por principales categorías de usuarios	Proporción de fuentes renovables de energía en el uso total de energía
	Generación y manejo de desechos	Intensidad del uso de energía, total y por actividad económica	Generación de desechos
	Transporte	Generación de residuos peligrosos Tratamiento y eliminación de desechos	Manejo de desechos radiactivos
		Distribución del transporte de pasajeros por modalidad	Distribución del transporte de carga por modalidad
			Intensidad energética del transporte

Fuente: Indicators of Sustainable Development: Guidelines and Methodologies, DESA / UN (2007).

Figura 2.97. Indicadores para el control del desarrollo sostenible establecidos por DESA/UN, fuente: (Schuschny & Soto, 2009).

Con estas indicaciones en el ámbito de la producción debemos abordar uno de los objetivos de esta disertación que consiste en establecer los principios que permitan controlar la sostenibilidad del proceso de proyección térmica.

Inicialmente, se propone desarrollar un marco general que permita identificar las variables a controlar en un proceso industrial de fabricación que conlleve un recubrimiento superficial mediante proyección térmica de metal. Por tanto, quedan fuera del objetivo de esta disertación los procesos singulares de recuperación de piezas mediante proyección térmica de metal.

2.7.2. SOSTENIBILIDAD EN FABRICACIÓN

Para poder alcanzar el objetivo planteado inicialmente en la línea de sostenibilidad de la proyección térmica, se ha comenzado desarrollando un modelo marco para identificar las variables fundamentales a controlar en un proceso de fabricación. Existen modelos que evalúan la sostenibilidad del producto, pero desde la perspectiva del diseño (Shuaib et al, 2014). Por tanto, se ha detectado una carencia desde el punto de vista aplicado de los procesos de fabricación.

En nuestro caso, y como primera aportación en este sentido, se muestra un marco genérico de modelo descriptivo de Proceso de Fabricación en el que se han definido las variables a controlar (Figura 2.98). Este modelo está alineado con las propuestas genéricas de las Naciones Unidas DESA/UN (Schuschny & Soto, 2009).

Nuestro modelo considera las variables de materiales como **entrada**. Las herramientas y los utillajes, la energía, la maquinaria y los recursos humanos se consideran **recursos** del proceso. Finalmente, los residuos se consideran **salidas** que es necesario gestionar medioambientalmente.

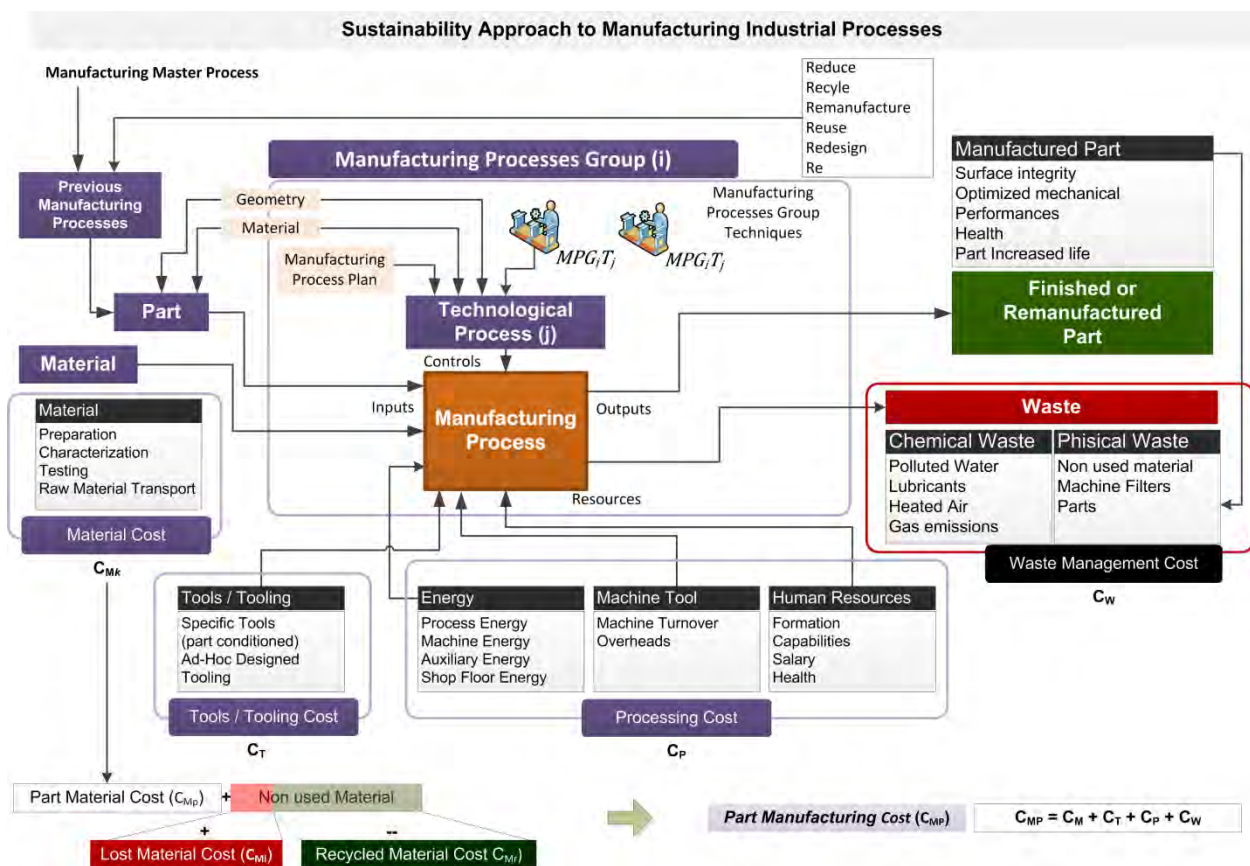


Figura 2.98. Propuesta de flujos de entradas y salidas para evaluar la sostenibilidad de un proceso de fabricación genérico (fuente: elaboración propia).

Este modelo genérico nos permite establecer, para un proceso de fabricación genérico, las entradas y salidas que permiten realizar la transformación y de esta forma y, de esta forma, establecer y desplegar los indicadores de producción, particularizándolos para los procesos de recubrimientos con materiales metálicos por proyección.

Para este modelo marco propuesto, es importante definir qué se contempla en los flujos de entradas y salidas.

Controles. Este flujo contempla todos aquellos datos e información que permiten determinar los parámetros del proceso de fabricación. En concreto, para un proceso de fabricación determinado, comprende indicaciones o valores del proceso y de los materiales que determinarán un resultado óptimo en cuanto a los requerimientos establecidos.

Entradas. Este flujo contempla las piezas o los ensamblajes que se utilizan para ir obteniendo la pieza o el producto final. El caso de producto vendría determinado por los procesos de ensamblaje, inspección o embalaje. Para los procesos de recubrimiento superficial se considerará la pieza base, por una parte, y el material de recubrimiento por otra.

Recursos. Son aquellos elementos que se utilizan durante el proceso como la energía, la maquinaria y los recursos humanos. Las herramientas y utillajes necesarios para cada operación concreta deben incluirse en este flujo puesto que se deben diseñar específicamente para el proceso y la operación.

Salidas. En los flujos de salida encontramos, por una parte, la pieza final con el proceso tecnológico aplicado que permite obtener una transformación la materia prima o de la pieza de entrada. Para los procesos de conformado el resultado es una pieza única con la geometría modificada mientras que para otros procesos puede ser un recubrimiento, un ensamblaje para obtener el conjunto o un embalado.

El objetivo es alinear este modelo con los indicadores generales de sostenibilidad en producción particularizándolos en los procesos de proyección térmica como las tecnologías de fabricación-producción para el recubrimiento de superficies.

Para lograr este objetivo se han analizado las propuestas de sostenibilidad en el ámbito tecnológico de los recubrimientos. De esta forma se matizará todo el procedimiento desarrollado en esta disertación y se definirán los indicadores que van a permitir controlar los parámetros de sostenibilidad del proceso.

2.7.3. SOSTENIBILIDAD DE PROYECCIÓN TÉRMICA

Entre las propuestas de modelo de sostenibilidad encontramos gran variedad de trabajos que realizan propuestas agregadas sobre producción sostenible, desde los planteamientos iniciales de Ron (de Ron, 1998) hasta los modelos actuales con las primeras propuestas de indicadores centradas en procesos concretos de conformado (Eastwood & Haapala, 2015).

Como referencias para poder desarrollar nuestro modelo particular de sostenibilidad aplicado al proceso de recubrimiento por proyección térmica, hemos analizado propuestas de sostenibilidad de asociaciones de recubrimientos como, por ejemplo, la propuesta de la Federación Británica de Recubrimientos (*British Coatings Federation*, 2009).

La propuesta de esta federación de recubrimientos es focalizarse en tres pilares básicos para el desarrollo sostenible desde la perspectiva de los procesos industriales de recubrimiento (Tabla 2.12). Estos pilares están alineados con la definición de Naciones Unidas (United Nations, 2016) y con los objetivos del modelo de la triple cuenta de resultados de Graedel y Allenby: sostenibilidad, sociales y económicos.

Environmental Responsibility	Economic Viability	Social Responsibility
Environmental Impact	Economic Contribution	Diversity and Equal Opportunities
<p>We will:</p> <p>Develop new materials and processes to replace those that may pose a risk to the environment or human health.</p> <p><u>Reduce</u> greenhouse gas emissions</p> <p><u>Reduce</u> emissions of Volatile Organic Compounds (VOCs).</p> <p><u>Increase recycling and reduce waste going to landfill.</u></p> <p>Discuss future regulations with the appropriate authorities to ensure they are effective at improving our environment.</p>	<p>We are successful UK businesses and aim to:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Grow sustainably as viable companies • Create employment within our industry and suppliers • Invest in our people, their skills, knowledge and awareness 	<p>We will operate a policy of equal opportunity in all aspects of employment and training</p> <p>Fairness</p> <p>All relationships with suppliers, customers and stakeholders will be conducted with fairness</p>
Resources	Innovation	Employee Health and Safety
<p>Careful choices about the resources we use should lead to:</p> <ul style="list-style-type: none"> • <u>Improvements in energy efficiency</u> • Minimising waste around the hierarchy of 'reduce, reuse, recycle' • Increased use of renewable materials • Optimised water usage • Improved service life and durability for products that act as Protection 	<p>We will continue to develop and deliver products which meet customer needs whilst:</p> <ul style="list-style-type: none"> • <u>Maximising sustainable processes and resource use</u> • Partnering with suppliers in the development and use of sustainable raw materials • Investing in new technologies for the benefit of future generations 	<p>Our businesses depend on the wellbeing and safety of our staff. We make a commitment to care for them:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Staff will be informed and trained on all relevant health and safety procedures • <u>We will seek continuous improvements in safety during manufacturing processes</u> • We also make a commitment to improving the welfare and wellness of our employees
Safe Products	Compliance	Respect for people and communities
<p>In line with good Product Stewardship, we will promote the:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Safe use and handling while being used for their intended application • Safe Transport of our products • <u>Correct Disposal of our products</u> 	<p>We aim to do more than simply comply with our legal requirements and will:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Reach higher standards with voluntary codes of practice • Create partnerships with the appropriate authorities to develop further initiatives 	<p>With pride, our businesses are part of and employ local communities. That partnership must be strong and, to maintain it we will:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Engage with the local community • Treat people with respect and dignity • Listen and learn from the views of a diverse range of stakeholders • Share our experiences and discuss emerging issues with our stakeholders and local communities

Tabla 2.12. Propuesta de Sostenibilidad de la Federación Británica de Recubrimientos. fuente: (British Coatings Federation, 2009).

De estas tres grandes líneas se pueden extraer las estrategias genéricas a seguir en nuestra propuesta:

Responsabilidad medioambiental. Evaluar y minimizar el impacto ambiental abordando la reducción. Optimizar los recursos. Asegurar un proceso limpio de transporte y reciclaje de la materia prima.

Viabilidad Económica. Contribuir al crecimiento económico que en este caso se limita al ámbito territorial. Innovar en los procesos de recubrimiento maximizando su sostenibilidad. Mejorar la adopción de normativas que regulen la conformidad del producto.

Responsabilidad Social. Aplicar políticas de igualdad. Mejorar la seguridad e higiene en el trabajo. Implicarse en la comunidad local y regional.

De esta propuesta podemos extraer estrategias más concretas, es decir, a nivel del procesado de recubrimiento de las que cabe destacar las siguientes:

- Reducir las emisiones en el proceso.
- Incrementar el reciclaje de la materia prima
- Optimizar el uso de recursos en el proceso (luz, agua, etc.)
- Recuperación y disposición de los materiales de recubrimiento.
- Maximizar los procesos sostenibles y el uso de recursos en recubrimientos.
- Mejora continua en seguridad durante el procesado.

Por tanto, entendemos que es necesario y una oportunidad realizar una pequeña aportación sobre la sostenibilidad en el proceso de proyección térmica. Por tanto, conforme avancemos en la parte experimental realizaremos contribuciones para poder controlar aspectos de sostenibilidad, económicos y sociales del proceso y que esta supervisión debe realizarse a partir de la definición de indicadores enmarcados en nuestro modelo (Figura 2.98).



Desarrollo y optimización de recubrimientos de aleación MCrAlY con dispersión de cargas cerámicas obtenidos por proyección térmica sostenible para aplicaciones de resistencia a oxidación a altas temperaturas.

Capítulo 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL



Capítulo 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3. 1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se desarrollan los métodos empleados en el procesado de los polvos que conforman los recubrimientos analizados en esta tesis doctoral, así como los materiales de partida utilizados en los procesos de proyección térmica por oxyfuel (OF) y el tratamiento térmico que se ha llevado a cabo para todos los recubrimientos obtenidos. También se comentan las diferentes técnicas experimentales utilizadas para la caracterización microestructural, tanto para las probetas en estado de recepción como las probetas con recubrimientos modificados. Finalmente, se particulariza el modelo de indicadores de sostenibilidad al proceso de proyección térmica.

3. 2. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

A la vista del planteamiento teórico realizado en el capítulo anterior, se planifica la investigación en 7 fases, tal como se representa en la Figura 3.1:

1. Descripción y caracterización de materiales: acero F-1110 material base, recubrimientos NiCrAlY, CoNiCrAlY y CoNiCrAlYTa, elementos de refuerzo Al_2O_3 y ZrO_2 .
2. Preparación de las muestras. La preparación del sustrato consiste en corte, granallado, limpieza y desengrase. La preparación de los polvos consiste en el mezclado de los diferentes recubrimientos con los diferentes elementos de refuerzo, en sus correspondientes proporciones.
3. Proyección térmica y ajuste de los parámetros de proceso. Cada recubrimiento de composición determinada se proyecta térmicamente mediante la técnica oxyfuel sobre el sustrato. Las muestras a continuación se le aplica un desbaste y pulido.
4. Tratamiento térmico.
5. Análisis termogravimétrico.
6. Caracterización mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB).
7. Análisis de los resultados.
8. Definición de modelo e indicadores de sostenibilidad para el proceso.

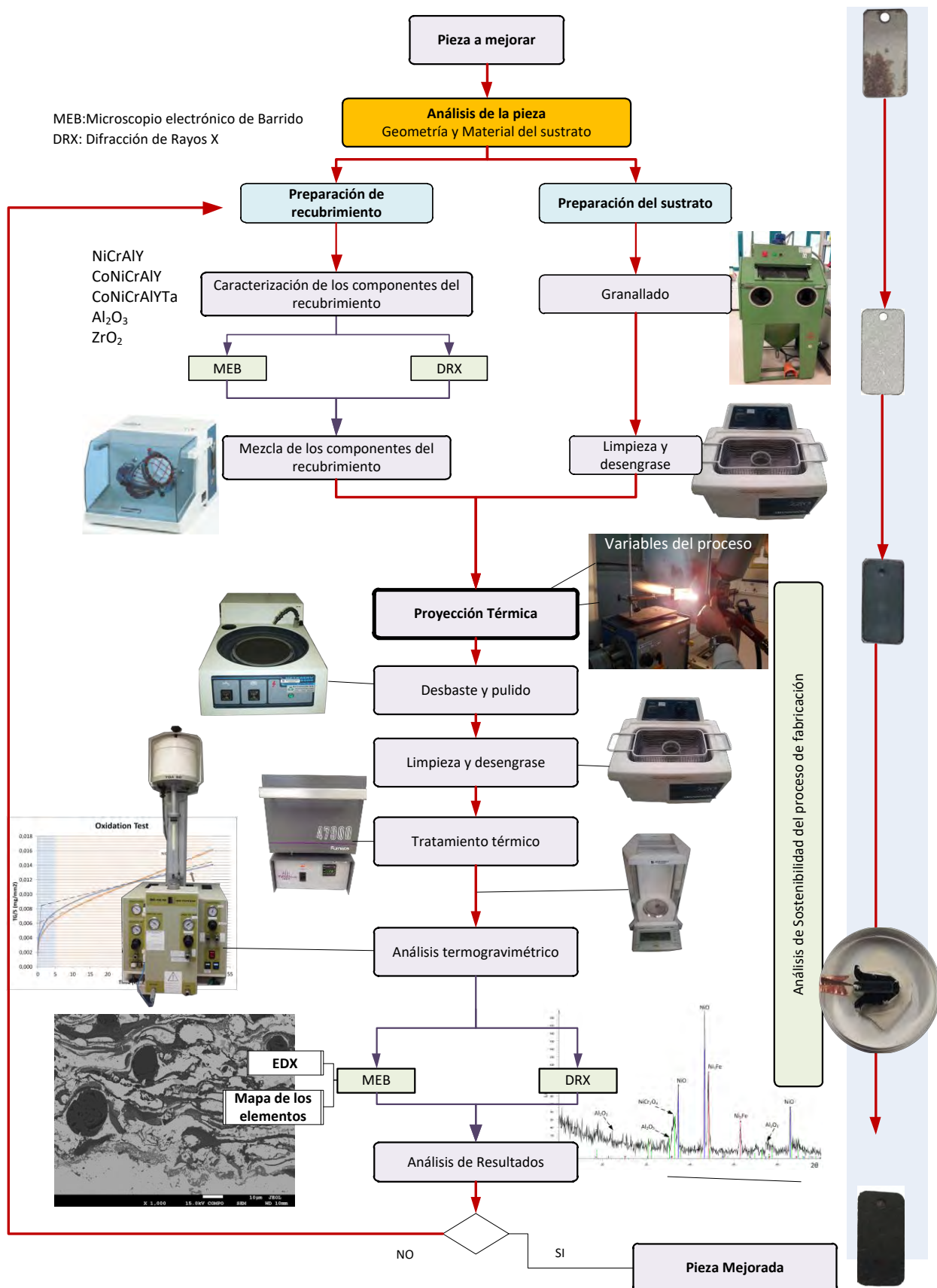


Figura 3.1. Proceso experimental (fuente: elaboración propia).

3. 3. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES UTILIZADOS

3.3.1. ACERO F-1110

Para la fabricación de las probetas se ha utilizado el acero al carbono F-1110. Este material ha sido laminado en frío hasta un espesor de 1.5 mm y suministrado en estado de recocido. La composición porcentual en peso de dicho acero se detalla en la Tabla 3.1 y algunas de sus principales propiedades se muestran en la Tabla 3.2.

C (%)	Mn (%)	Si (%)	P (%)	S (%)
0.1606	0.700	0.280	0.017	0.04605

Tabla 3.1. Composición media en peso del acero F-1110, fuente: (Fernández-carrasquilla, 2008).

Resistencia a Tracción (MPa)	Límite elástico 0,2% mín. (MPa)	Alargamiento mín. (%)	Dureza máx. (HB)
450	330	10	140

Tabla 3.2. Propiedades generales del acero AISI 1110, fuente: (Tortosa et al., 2011).

El acero al carbono F-1110 admite muy bien la soldadura en cualquier espesor, la embutición o el plegado debido a su bajo contenido en carbono. Se puede utilizar, para elementos que necesiten una buena tenacidad y para piezas de baja resistencia que se hayan de obtener por deformación en frío. La elección de este material en esta tesis doctoral se debe a su buena tenacidad, poca resistencia, precio económico y susceptible de mejora, tanto en sus propiedades mecánicas, como de resistencia a oxidación. La equivalencia entre normas se representa en la Tabla 3.3.

UNE	W-Nr	DIN	AFNOR	AISI
F-1110	1.1141	CK-15	XC-18	1015

Tabla 3.3. La equivalencia entre normas del acero AISI 1110, fuente: (Tortosa et al., 2011).

3.3.2. RECUBRIMIENTOS

Para la obtención de los recubrimientos se partió de polvos comerciales fabricados por las empresas Sulzer y Praxair Surface Technologies. Los recubrimientos de polvos micropulverizados han sido:

3.3.2.1. NiCrAlY

El polvo de recubrimiento NiCrAlY ha sido fabricado por Praxair mediante la técnica de atomizado y comercialmente se denomina Ni-343. El tamaño medio de sus partículas es de 28 μm , valor que indica el tamaño de malla a través de la cual se criba el material. Posee una densidad de 3,8 g/cm³ y su composición química se representa en la Tabla 3.4 junto con la micrografía MEB del polvo de NiCrAlY.

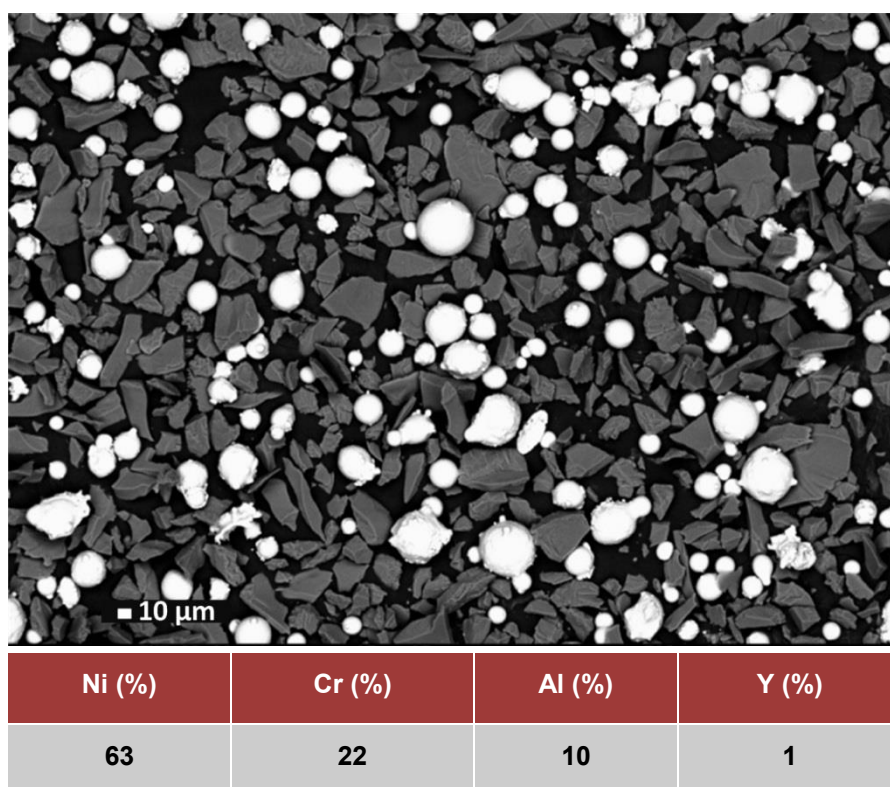


Tabla 3.4. Composición del recubrimiento NiCrAlY (Ni-343) de Praxair, fuente: [(Praxair, 2014) y (Cervera González, 2011)].

El proceso de atomización utilizado en la fabricación de aleaciones de polvos se representa en la Figura 3.2. El sistema consta de un calentador inductivo para la fusión del metal (1, 2), a continuación, la masa fundida (3) se vierte en el embudo que se encuentra caliente (4) y que tiene una salida calibrada (5) y se forma un chorro de líquido (6). A través de la boquilla (7) el medio de atomización que es generalmente un gas o agua (8) se proyecta bajo alta presión. El metal se solidifica durante la 'caída libre' formando pequeñas partículas de polvo (9).

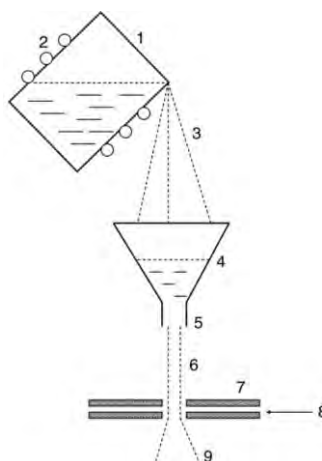


Figura 3.2. Proceso de atomización de metal: (1) calentador; (2) inducción bobinas de calefacción; (3) metal fundido; (4) embudo; (5) salida calibrada; (6) metal líquido; (7) boquilla; (8) gas atomizador o líquido; (9) partículas metálicas, fuente: (Pawlowski, 2008).

3.3.2.2. CoNiCrAlY

El polvo del recubrimiento CoNiCrAlY ha sido fabricado por Praxair mediante la técnica de atomizado y comercialmente se denomina Co-159. El tamaño medio de partícula es menor de 75 μm , posee una densidad de 3.6 g/cm³ y su composición química se representa en la Tabla 3.5.

Co (%)	Ni (%)	Cr (%)	Al (%)	Y (%)
38,5	32	21	8	0.5

Tabla 3.5. Composición del recubrimiento CoNiCrAlY (Co-159) de Praxair, fuente: (Praxair, 2014).

3.3.2.3. CoNiCrAlYT_a

El tercer material empleado ha sido una aleación llamada CoNiCrAlYT_a, que también se ha utilizado como recubrimiento, donde actúa como matriz. Según (Taylor, Tucker, & Bettridge, 1998) es una aleación con una buena resistencia a la oxidación y a la corrosión.

El polvo de esta aleación ha sido fabricado por Sulzer, mediante la técnica de atomizado y comercialmente se denomina AMDRY-997. El tamaño medio de partícula es aproximadamente de 37 μm , valor que indica el tamaño de malla a través de la cual se criba el material. La composición química se refleja en la Tabla 3.6.

Co (%)	Ni (%)	Cr (%)	Al (%)	Y (%)	Ta (%)
43,9	23	20	8.5	0.6	4

Tabla 3.6. Composición del recubrimiento CoNiCrAlYT_a (fuente: Sulzer).

3.3.3. MATERIAL DE REFUERZO

3.3.3.1. Alúmina (Al_2O_3)

La alúmina se ha utilizado como material de refuerzo en los recubrimientos ensayados. Posee unas elevadas propiedades mecánicas y de resistencia térmica con un buen comportamiento a oxidación a alta temperatura. El polvo de esta aleación ha sido fabricado mediante la técnica de fusión por Praxair y comercialmente se denomina ALO-101, el tamaño medio de partícula es menor a 45 μm . Algunas de sus propiedades mecánicas se presentan en la Tabla 3.7.

Propiedades de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	
Densidad (g/cm^3)	3.87
Resistencia a compresión (MPa)	2100
Resistencia a flexión (MPa)	332
Dureza (Kg/mm^2)	1100
Tenacidad a la fractura K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	3.5
Coeficiente de expansión térmica ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	8.5

Tabla 3.7. Propiedades generales de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. fuente: (Ferro-Ceramic Grinding Inc).

Los polvos de óxidos, carburos y cermets pueden ser fabricados por sinterización o fusión. Las partículas de polvo resultantes se presentan en forma de 'bloques' y son irregulares, lo cual hace que su fluidez sea relativamente baja. Para mejorar este parámetro, pueden ser sometidos a esferoidización aplicando energía térmica en forma de llama (Pawłowski, 2008).

El óxido de aluminio, comúnmente conocido como alúmina, posee fuerte unión interatómica iónica dando lugar a sus características materiales deseables. Puede existir en varias fases cristalinas que tienden a volver a la fase alfa hexagonal más estable a temperaturas elevadas. La $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la más fuerte y más dura de los óxidos cerámicos. Su alta dureza, excelentes propiedades dieléctricas, la refractariedad y buenas propiedades térmicas hacen que el material sea adecuado para una amplia gama de aplicaciones.

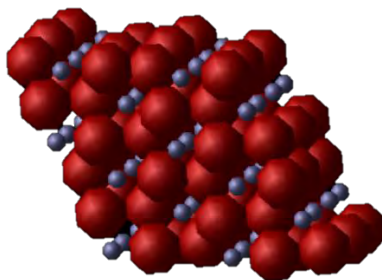


Figura 3.3. Estructura cristalina de la alúmina, fuente: (Hine, Frensch, Foulkes, Finnis, & Heuer, 2010).

3.3.3.2. Zirconia (ZrO_2)

La zirconia (ZrO_2) se ha utilizado como material de refuerzo en los recubrimientos ensayados. Es un importante material tecnológico debido a su variada combinación de propiedades intrínsecas, entre las que destacan: dureza, módulo elástico, estabilidad química, bajo coeficiente de fricción, resistencia al desgaste, conductividad iónica, resistencia mecánica y elevada tenacidad a la fractura. Estas propiedades hacen que el material se utilice en diversos campos de aplicación, tales como: sensores, células de combustible, barreras térmicas (álabes de turbinas), implantes y aplicaciones estructurales.

El polvo de la zirconia utilizado en esta tesis doctoral ha sido fabricado mediante la técnica de aglomerado, por Praxair y denominado comercialmente ZRO-195-2. El tamaño medio de partícula es menor a 90 μm . Su composición química se representa en la Tabla 3.8 y algunas de sus propiedades mecánicas se presentan en la Tabla 3.9.

ZrO_2 (%)	Y_2O_3 (%)
93	7

Tabla 3.8. Composición del ZrO_2 (ZRO-195-2) de Praxair, fuente: (Praxair, 2014).

Propiedades de ZrO_2	
Densidad (g/cm^3)	6.04
Resistencia a compresión (MPa)	2500
Resistencia a flexión (MPa)	248
Dureza (Kg/mm^2)	1600
Tenacidad a la fractura K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	13
Coeficiente de expansión térmica ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	8.5

Tabla 3.9. Propiedades del ZrO_2 , fuente: (Ferro-Ceramic Grinding Inc).

La zirconia pura presenta tres formas polimórficas dependiendo de la temperatura (Figura 3.4). La fase cúbica tiene una estructura tipo fluorita centrada en las caras (fcc) es estable a temperaturas desde 2370 $^\circ\text{C}$ y hasta la fusión (2680 $^\circ\text{C}$). La fase tetragonal tiene una celda primitiva centrada en el cuerpo (bcc) y es estable a temperaturas entre 1150 $^\circ\text{C}$ y 2370 $^\circ\text{C}$. Finalmente la fase monoclinica es estable a temperaturas por debajo de 850 $^\circ\text{C}$ (Tabares, 2012).

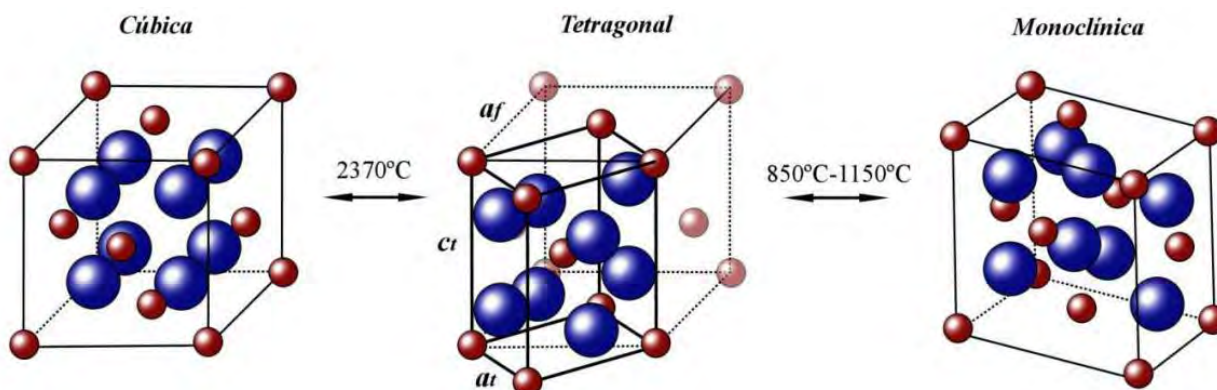


Figura 3.4. Estructuras cristalinas de zirconia pura, fuente: (Tabares, 2012).

No fue hasta 1975 cuando la zirconia despertó interés como material de ingeniería, fecha en la cual se descubrió que la fase tetragonal (fase estable a alta temperatura) podía retenerse a temperatura ambiente con la adición de óxidos estabilizantes, como el caso del Y_2O_3 (Figura 3.5). Antes de este descubrimiento, el uso de la zirconia estaba restringido a aplicaciones no estructurales, como refractario, debido a los problemas asociados al cambio de fase que presenta durante el enfriamiento. Así, cuando la fase tetragonal es enfriada, por ejemplo desde la temperatura de sinterización, ocurre la transformación a fase monoclínica (estable a temperatura ambiente).

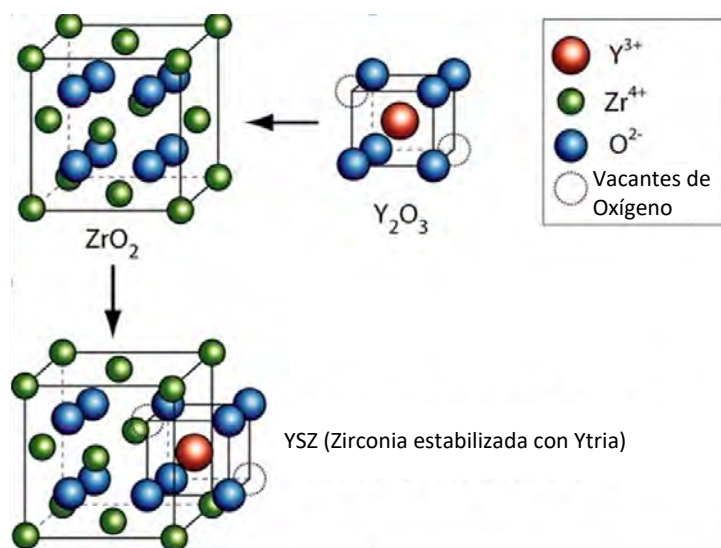


Figura 3.5. Estructura de ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 , fuente: (University of Cambridge).

El proceso de obtención de polvos por aglomerado consiste en introducir una mezcla que contiene elementos finamente dispersos que han de ser aglomerados, aglutinante orgánico y agua. Un secador por pulverización industrial típico se muestra en la Figura 3.6, donde se observa como la bomba (2) alimenta de esa mezcla al atomizador centrífugo (1a) o un atomizador de boquilla (1b). La mezcla atomizada se seca en la corriente (en su mayoría del aire) que entra por (3), se filtra y se calienta (4) y la humedad contenida en las gotitas se evapora durante el recorrido en la cámara (6). El gas se limpia en el ciclón (9) y se recicla de nuevo al calentador (10). Las partículas sólidas se recogen en el colector de polvo (8).

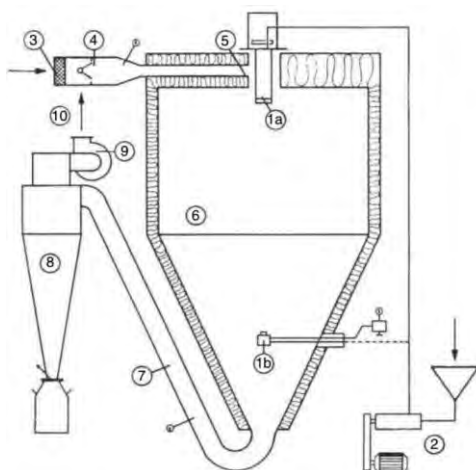


Figura 3.6. Secador por pulverización: (1a) atomizador centrífugo; (1b) boquilla del atomizador; (2) Bomba, (3) filtro de limpieza de gas; (4) calentador de gas; (5), distribuidor del gas; (6) cámara de secado; (7) conducto; (8) separador de polvo; (9) extractor de aire; (10) salida del conducto de gas, fuente: (Pawlowski, 2008).

3. 4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

3.4.1. CORTE

Las probetas de acero F-1110 utilizadas fueron cortadas mediante láser para evitar en la medida de lo posible el endurecimiento por deformación provocado mediante el corte con otras herramientas, como por ejemplo la cizalla. La geometría de las probetas queda definida en la Figura 3.7.

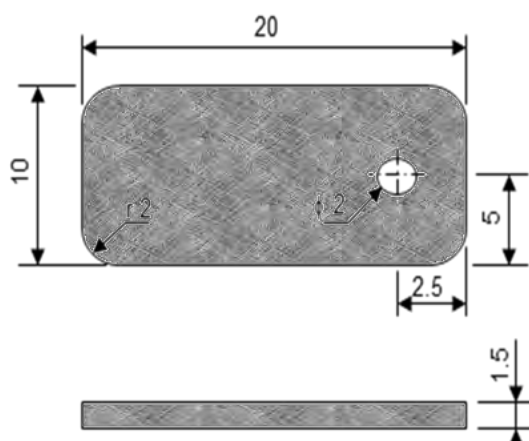


Figura 3.7. Medidas de las muestras de acero F-1110 (cotas en mm), fuente: (Cervera González, 2011).

Con el fin de colgar la muestra en el termogravímetro, en la zona superior se realizó un orificio de 2 mm de diámetro. Así mismo, se optó por un diseño de cantos redondeados para mejorar la adherencia con el recubrimiento proyectado. Las aristas rectas superiores e inferiores se desbastaron mediante disco abrasivo de SiC de grano 240, con el fin de conseguir el mismo objetivo.

3.4.2. GRANALLADO

Con el fin de conseguir una correcta adherencia del recubrimiento sobre el sustrato se utiliza la técnica de granallado o chorreado, consiguiendo la rugosidad superficial necesaria. Consiste en hacer impactar partículas de elevada dureza sobre la muestra, provocando su deformación plástica y el arranque de material superficial. Se deben chorrear las seis caras de la probeta de sección rectangular descrita, ya que las probetas son recubiertas por todas sus caras

El tamaño de grano del abrasivo depende del espesor de la pieza a tratar, siendo necesario utilizar partículas finas para piezas de bajo espesor, como es el caso de las probetas utilizadas en esta tesis. La superficie con una rugosidad adecuada facilita que los recubrimientos sean más lisos. Además de conseguir la necesaria morfología superficial para asegurar un buen enganche entre recubrimiento y sustrato, también se consigue limpiar cualquier óxido adherido a la superficie del sustrato de acero al carbono.

Para realizar el proceso de chorreado manual se utilizó la cabina de chorreado MEGA 4, fabricada por Abrasivos y maquinaria S.A. que se muestra en la Figura 3.8. Este modelo está equipado con la pistola AYMSA venturi con caudal de aire de 600 l/min con boquilla de carburo de boro. Un foco halógeno de bajo consumo y un saco filtrante alojado en la parte posterior de limpieza manual, aseguran una perfecta visibilidad y recuperación del abrasivo en grano.



Figura 3.8. Cabina de chorreado MEGA 4.

Los parámetros que se han de tener en cuenta en el proceso de chorreado se resumen en la Tabla 3.10. El esquema de funcionamiento de la chorreadora a succión con saco filtrante se observa en la Figura 3.9 y el del funcionamiento interno de la boquilla en la Figura 3.10.

Parámetros de chorreado	
Abrasivo	Corindón angular
Tamaño partículas (μm)	500-700
Consumo de aire (litros/min)	600
Distancia boquilla-pieza (cm)	6
Tiempo de granallado (seg)	60
Gas	Aire sintético

Tabla 3.10. Parámetros utilizados en el proceso de granallado, fuente (AYMSA).

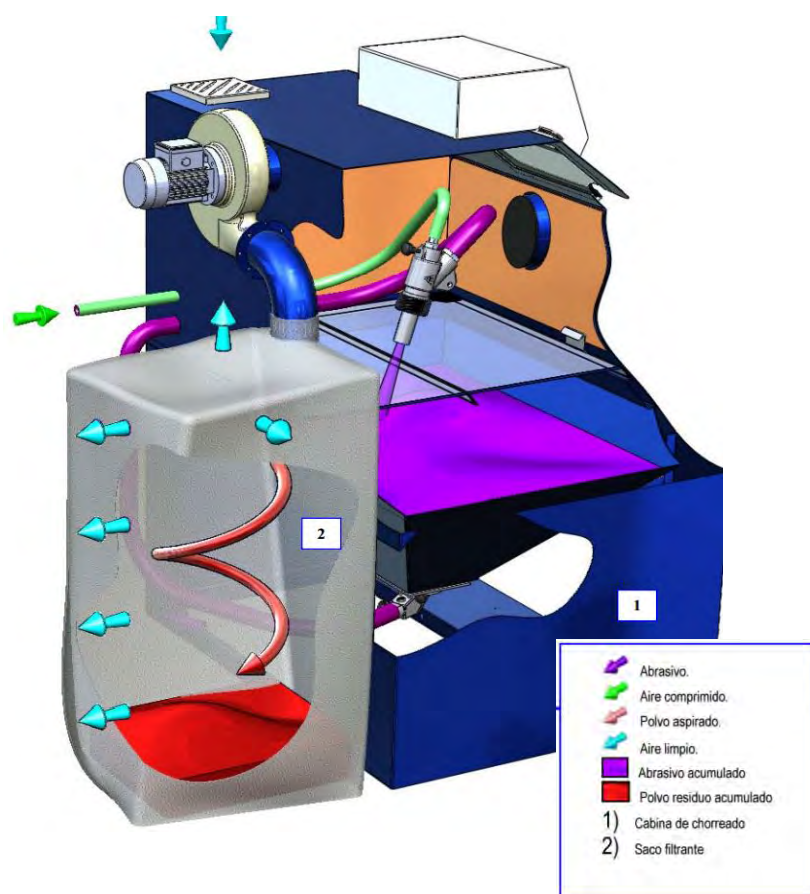


Figura 3.9. Esquema de funcionamiento de la cabina de chorreado a succión con saco filtrante, fuente (AYMSA).

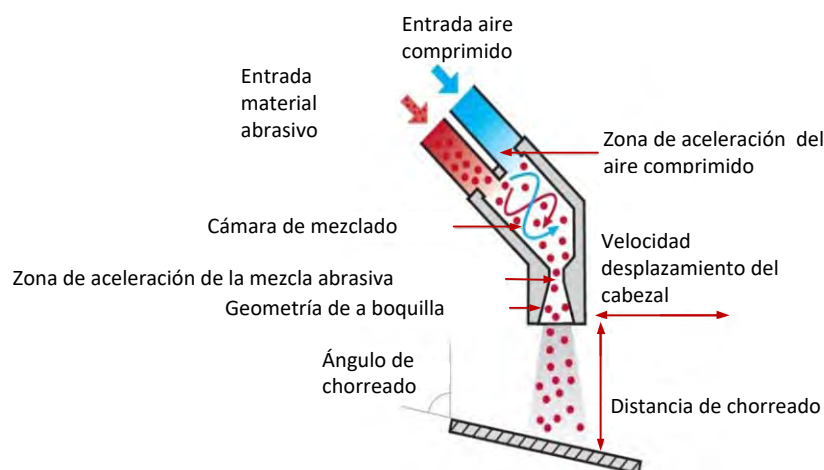


Figura 3.10. Esquema del proceso de funcionamiento de la boquilla de la chorreadora, fuente: (Vapormatt).

3.4.3. LIMPIEZA Y DESENGRASE

Mediante la técnica de ultrasonidos se lleva a cabo la limpieza de las muestras, tanto de partículas procedentes de la etapa de granallado como de restos de grasa o suciedad acumulados en las cavidades formadas. La limpieza por ultrasonidos es el resultado de introducir ondas de ultrasonido en el agua, a través de una serie de transductores. Estas ondas se transmiten por todo el tanque de limpieza, produciendo una serie de implosiones dentro del agua, un fenómeno conocido como cavitación.

Una limpieza uniforme de las probetas, incluso orificios y conductos internos en el contacto con el agua, difíciles de limpiar por métodos tradicionales se consigue realizar mediante esta técnica. Algunos de sus beneficios son: la calidad de limpieza microscópica y el ahorro de tiempo (aproximadamente de un 80% en comparación con un sistema tradicional).

Las muestras son introducidas en un recipiente de vidrio que contiene acetona, para un correcto desengrase adicional, durante un tiempo de 5 minutos. El equipo de limpieza por ultrasonidos utilizado es el modelo Branson 2210 (Figura 3.11).



Figura 3.11. Limpiadora por ultrasonidos Branson 2210.

El sonido ultrasónico se transmite a frecuencias generalmente fuera el rango de la audición humana. El funcionamiento de un limpiador ultrasónico se representa en la Figura 3.12, donde:

(a) A medida que las ondas de sonido se irradian desde el transductor a través de la solución en el tanque, provocan de forma alternativa, altas y bajas presiones en la solución.

(b) Durante la etapa de baja presión, millones de burbujas microscópicas se forman y crecen. Este proceso es llamado cavitación, es decir, "formación de cavidades".

(c) Durante la etapa de alta presión, el colapso de burbujas, o "implosión" libera enormes cantidades de energía. Estas implosiones actúan como un ejército de pequeños cepillos de fregado que trabajan en todas las direcciones, atacando cada superficie y penetran en todos los huecos y aberturas.

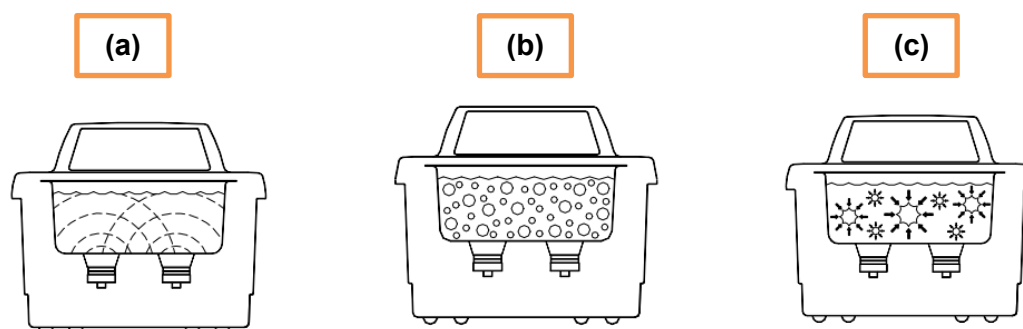


Figura 3.12. Funcionamiento de la limpiadora por ultrasonidos Branson 2210, fuente: (Bayer Corporation, 2000).

3.4.4. MEZCLADO DE POLVOS

Para preparar los recubrimientos según la composición determinada el mezclado de los polvos se realiza en una mezcladora cilíndrica rotatoria de la marca WAB, modelo Turbula representada en la Figura 3.13 que utiliza la cinemática de inversión para el mezclado. Esta técnica permite la mezcla de componentes de diferente densidad, forma, tamaño de partícula y concentración. Hay más técnicas de mezclado como son las utilizadas en mezcladores cilíndricos, mezcladores en V, mezcladoras de doble cono o mezcladores de cinta, los cuales tienen zonas de segregación y tiempos de mezclado y limpieza más largos.

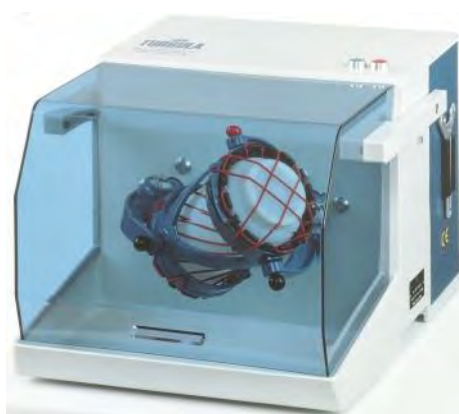


Figura 3.13. Mezcladora rotatoria marca Turbula.

3. 5. PROYECCIÓN TÉRMICA

3.5.1. INSTALACIONES PARA LA PROYECCIÓN TÉRMICA DE OXYFUEL.

El proceso de proyección térmica de oxyfuel se llevó a cabo en los laboratorios de materiales de la Universidad Jaume I de Castellón, en las instalaciones representadas en la Figura 3.14. Para realizarlo se utilizó la pistola de proyectar Castodyn DS 8000, depósitos de oxígeno y acetileno, aire comprimido, sistema de control de velocidad de avance de del soporte de la pistola de proyección, el portamuestras y un sistema de recogida del material que no formará parte del recubrimiento (cortina de agua y sistema de aspiración).

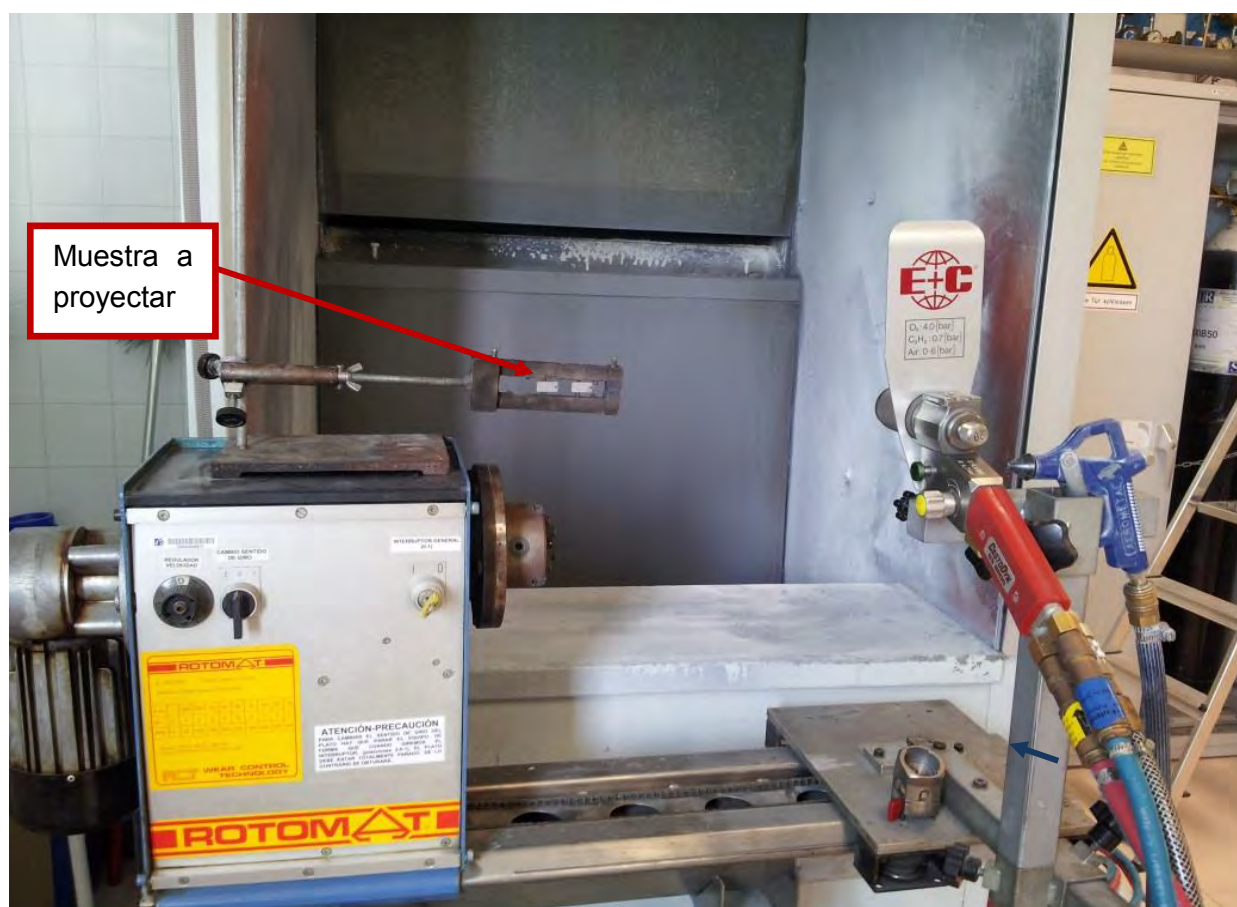


Figura 3.14. Instalaciones para la proyección térmica de oxyfuel de la Universidad Jaume de Castellón.

La calidad de los recubrimientos se puede determinar mediante factores tales como su adherencia al sustrato, homogeneidad, ausencia de porosidad, rugosidad superficial, etc. Para optimizar el comportamiento de los componentes proyectados térmicamente y obtener la necesaria repetitividad en el proceso, fue necesario tener un control exhaustivo sobre los parámetros de proyección.

Para conseguir la mejor calidad de recubrimiento de los ensayos, la Tabla 3.11 resume los valores de los parámetros que se han tenido en cuenta. La Figura 3.15 muestra el proceso de proyección según las variables especificadas.

Velocidad pistola (mm/s)	Distancia de proyección (mm)	Nº de pasadas de proyección	Presión de acetileno (bar)	Presión de oxígeno (bar)	Presión de aire comprimido (bar)	Tipo de llama
67.5	130	6	0,7	4	4	neutra

Tabla 3.11. Parámetros de proyección térmica oxyfuel.

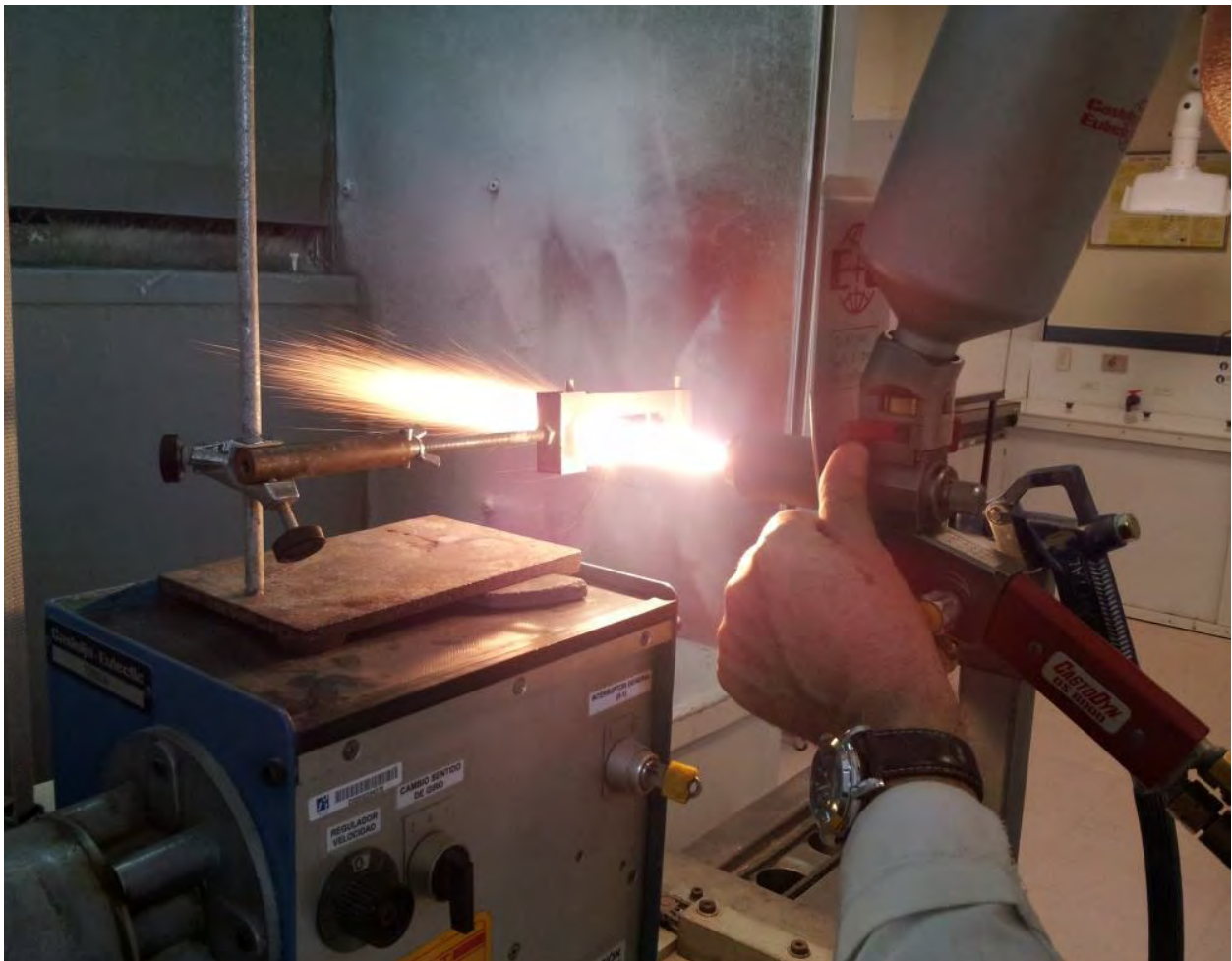


Figura 3.15. Proceso de proyección térmica.

3.5.2. PISTOLA DE PROYECCIÓN TÉRMICA

Durante la aplicación del proceso de proyección térmica de oxyfuel, en esta tesis doctoral se ha empleado una pistola comercial modelo Castodyn DS 8000 fabricada por Castolin Eutectic, S.A. Sus componentes están detallados en la Figura 3.16.

Se ha seleccionado la técnica de oxyfuel por varias razones, en primer lugar, la naturaleza de la composición de los materiales proyectados, con muy diferentes propiedades hace que se descarte el uso del plasma por las altas temperaturas desarrolladas que, aunque permiten la fusión de las partículas cerámicas provocarían una fusión demasiado elevada de la aleación. Además, la facilidad de utilización de esta pistola y la economía del proceso, hace muy recomendable esta técnica para estos ensayos.

La fuente de calor en esta pistola, es una llama oxiacetilénica, en ella se introduce el material a depositar en forma de polvo que, conducido por un flujo de aire a presión, impacta sobre la muestra y forma el recubrimiento. Mediante una válvula giratoria que regula el flujo de acetileno, se controla el aporte térmico, haciendo la llama más oxidante, carburante o neutra.

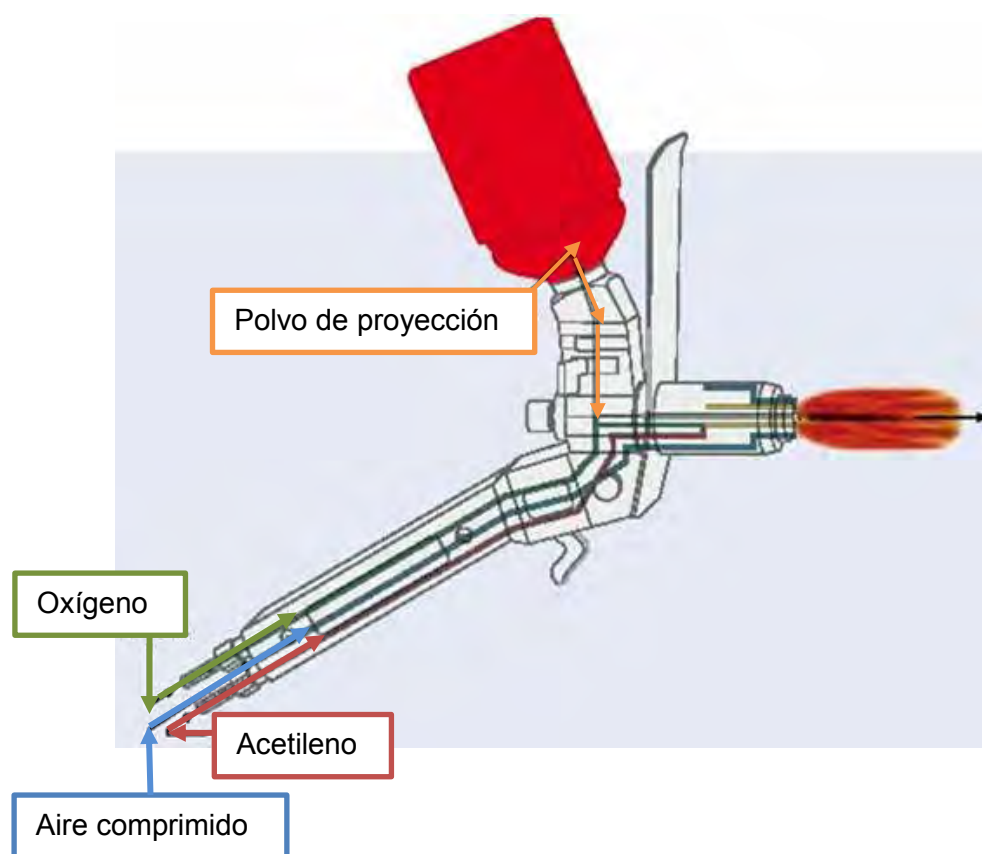


Figura 3.16. Distribución de linterior de la pistola de proyección térmica oxyfuel modelo Castodyn DS 8000, fuente: (Castolin Eutectic, S.A).

3.5.3. EL PORTAMUESTRAS

Para asegurar la correcta sujeción de las muestra y recubrir todas sus caras, se ha utilizado un portamuestras como el que se muestra en la Figura 3.17. Este utillaje permite la proyección de hasta seis muestras simultáneamente, así como una rotación de 360° a lo largo de su eje longitudinal. La doble posición que permite para colocar las probetas, vertical y horizontalmente, hace posible la proyección en todas sus caras.

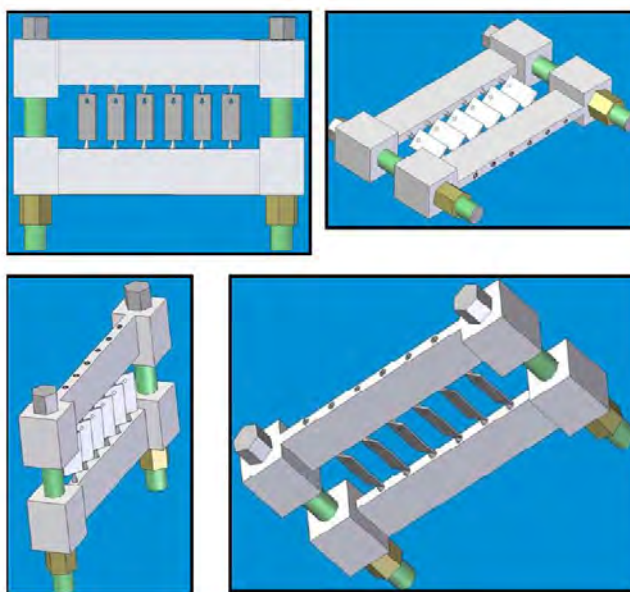


Figura 3.17. Detalle del diseño del portamuestras utilizado en el proceso de proyección térmica, fuente (Damra, 2009).

3.5.4. DESBASTE Y PULIDO

Después del proceso de proyección térmica la superficie del recubrimiento de las muestras presenta una rugosidad bastante importante. Previamente al ensayo de oxidación a alta temperatura, los recubrimientos proyectados térmicamente deben ser desbastados y pulidos. Uno de los motivos es que debe ser calculada la superficie de la muestra proyectada, necesaria para el cálculo de la constante de oxidación. Otro motivo es que una excesiva rugosidad del recubrimiento podría actuar como concentración de tensiones durante el servicio del componente. Por tanto, la manera de eliminar en la medida de lo posible la rugosidad generada durante el proceso de proyección es realizando su desbaste y pulido.

La primera etapa de acabado corresponde al desbaste, utilizándose en esta aplicación cuatro desbastadoras Metaserv 2000 de la marca Buehler, con abrasivos de SiC de las siguientes granulometrías: P240, P400, P800 y P1200 respectivamente, tal como se observa en la Figura 3.18. Estas referencias corresponden a los granos de abrasivo por mm², el desbaste comienza con los abrasivos de mayor tamaño (P1200) y siguiendo por orden decreciente hasta el más fino (P240). La muestra permanece durante 5 minutos en cada pulidora, cambiando el sentido de orientación según la dirección de pulido. La velocidad de rotación de los discos abrasivos es de 150 rpm y para la refrigeración se utiliza agua de la red.



Figura 3.18. Desbastadoras Metaserv 2000 de granulometrías: P240, P400, P800 y P1200.

Con el fin de eliminar la deformación inducida durante la etapa anterior de desbaste y conseguir a la vez, reducir la rugosidad superficial hasta niveles mínimos tolerados, se procede al pulido de las muestras. En este proceso, se utilizan dos estaciones, el pulido con abrasivos de pasta de diamante (Figura 3.19a) y el pulido con abrasivos compuestos de alúmina (Figura 3.19b). Las pulidoras utilizadas son de la marca Buehler, siendo las de pasta de diamante muy efectivas. Las más comunes son las de tamaño de partícula de 6, 3 y 1 μm y refrigeradas por aceite. Cada muestra permaneció en la pulidora durante 5 minutos por cada tamaño de partícula, empezando por el de 6 μm , siguiendo en orden decreciente hasta el de 1 μm .

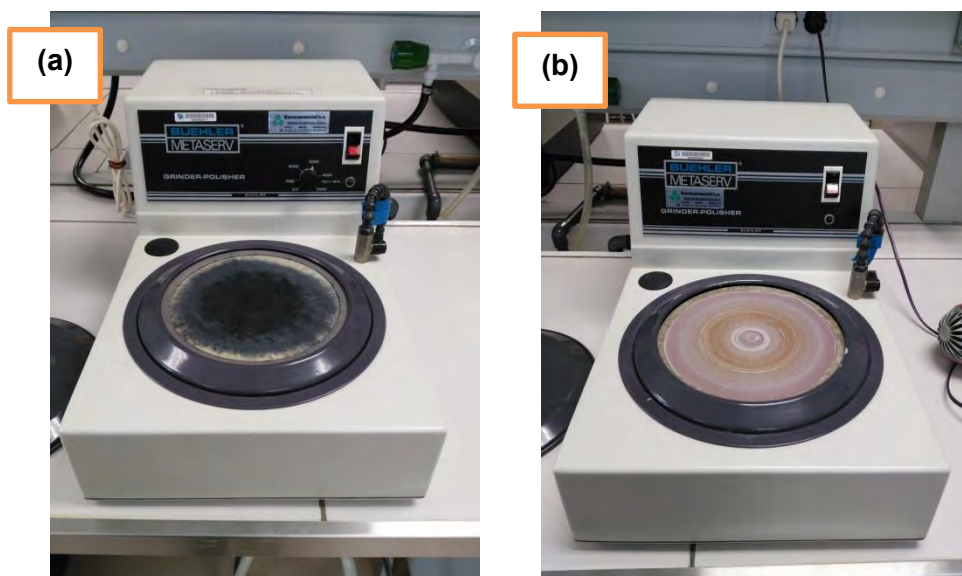


Figura 3.19. Pulidoras Metaserv (a) de pasta de diamante y (b) con abrasivos compuestos de alúmina.

3. 6. TRATAMIENTO TÉRMICO

Tal como se ha demostrado en trabajos anteriores, mediante la aplicación de tratamientos térmicos, se ha conseguido mejoras en recubrimientos proyectados térmicamente (Sharif Damra, 2009), (Fernández-Pariente & Belzunce-Varela, 2006) y (Cervera González, 2011). Esta mejora queda reflejada en la comparativa de la Figura 3.20 sobre el comportamiento a oxidación isotérmica (900 °C durante 100 horas) del sistema con recubrimiento NiCrAlY, con y sin tratamiento térmico post-proyección térmica.

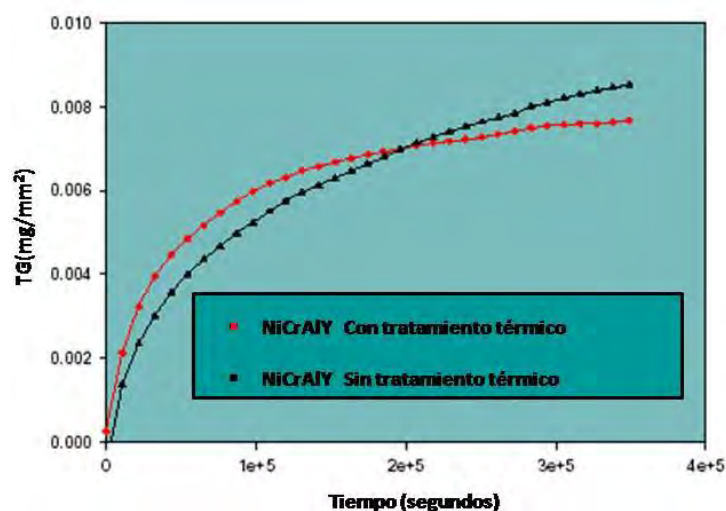


Figura 3.20. Comparativa en la oxidación isotérmica del sistema con recubrimiento NiCrAlY, con y sin tratamiento térmico post-oxidación. $T^{\circ}=900^{\circ}\text{C}$ durante 100 horas, fuente: (Cervera González, 2011).

Por este motivo, todas las muestras se sometieron a un tratamiento térmico, que se detalla en la Figura 3.21 en un horno de mufla Thermolyne 47900 (Figura 3.22). El objetivo es, por una parte, provocar los cambios fásicos en los materiales proyectados para estabilizar la microestructura, disminuir la porosidad remanente en el recubrimiento, aumentando su densidad y módulo elástico y por otra, actuar como control de calidad en cuanto a la adhesión al sustrato. El enfriamiento se ha realizado hasta temperatura ambiente con el horno cerrado.

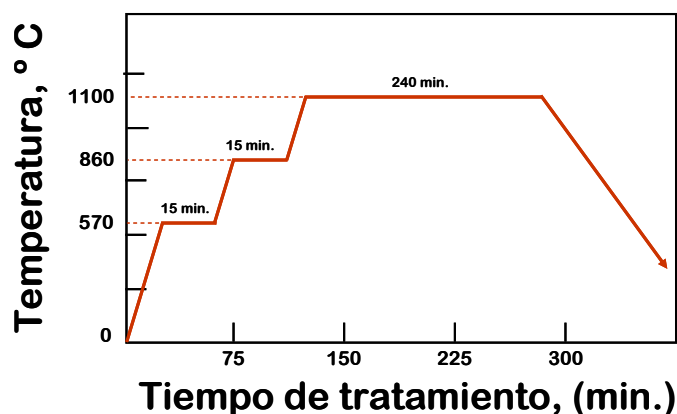


Figura 3.21. Rampas calentamiento/enfriamiento para tratamiento térmico, fuente: (Cervera González, 2011).

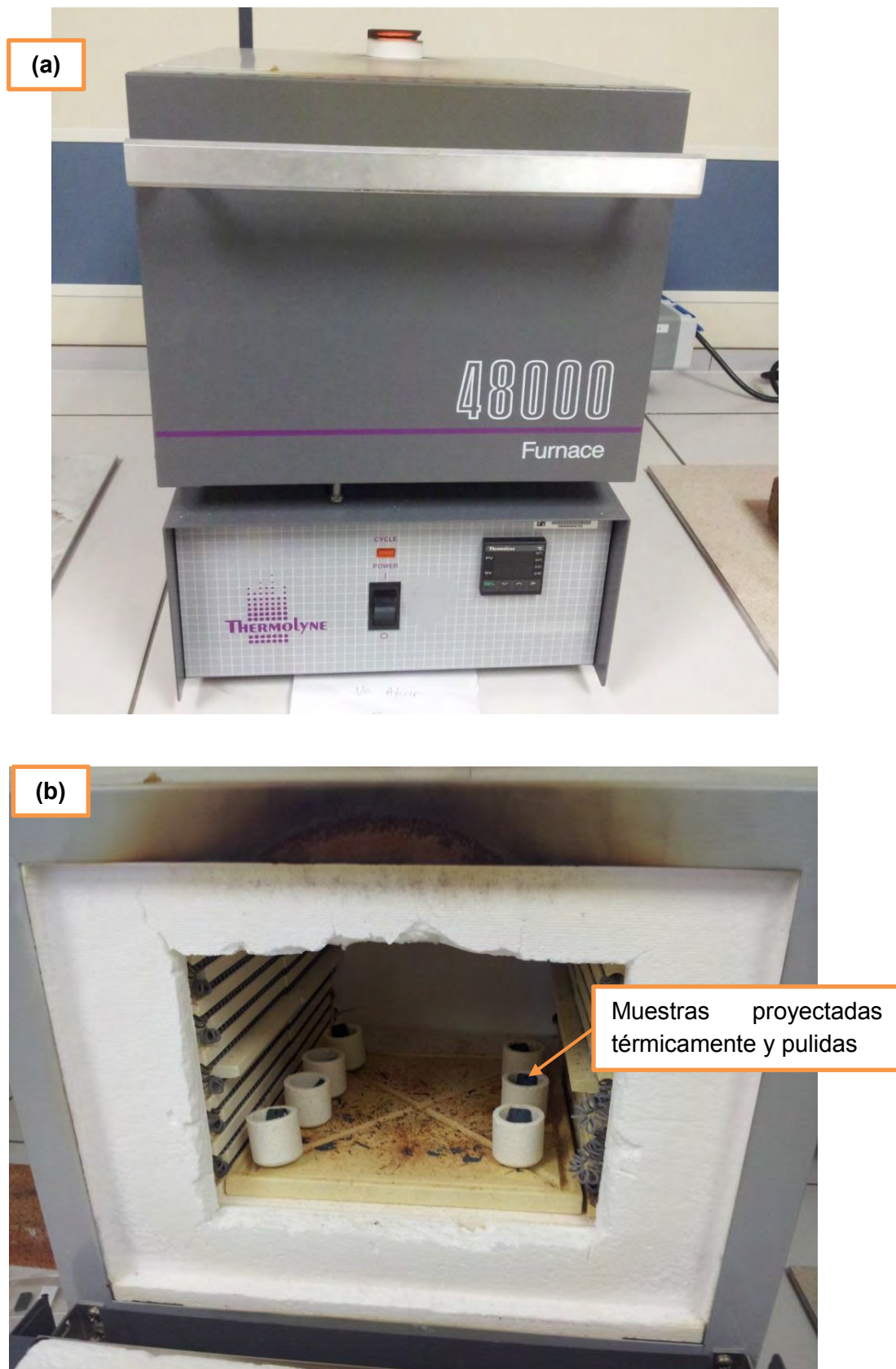


Figura 3.22. (a) Horno de mufla Thermolyne 48.000 (b) y detalle del interior con las muestras proyectadas térmicamente y pulidas.

3. 7. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Para determinar la cinética de la oxidación, la técnica más importante es la termogravimetría. El principio mediante el que se rige el método gravimétrico es el de medir los cambios de masa que tienen lugar debido al proceso de oxidación, en función de la temperatura o en función del tiempo de ensayo a temperatura constante según Khanna (Khanna, 2002).

En la termogravimetría dinámica, la gráfica resultante representa el cambio de masa en función de la temperatura, en donde se permite obtener información acerca de la energía de activación necesaria para la reacción. Sin embargo, los ensayos de oxidación isotérmica son los que ofrecen mayor información sobre el proceso, los cuales son los que se han llevado a cabo en esta tesis.

El análisis termogravimétrico se lleva a cabo en el laboratorio que se representa en la Figura 3.23. Está equipado con un Termobalanza TGA 92, un controlador automático del sistema con monitor visualización resultados, un recirculador de refrigeración Julabo FC1600T y las instalaciones de argón, gas sintético y agua de la red.

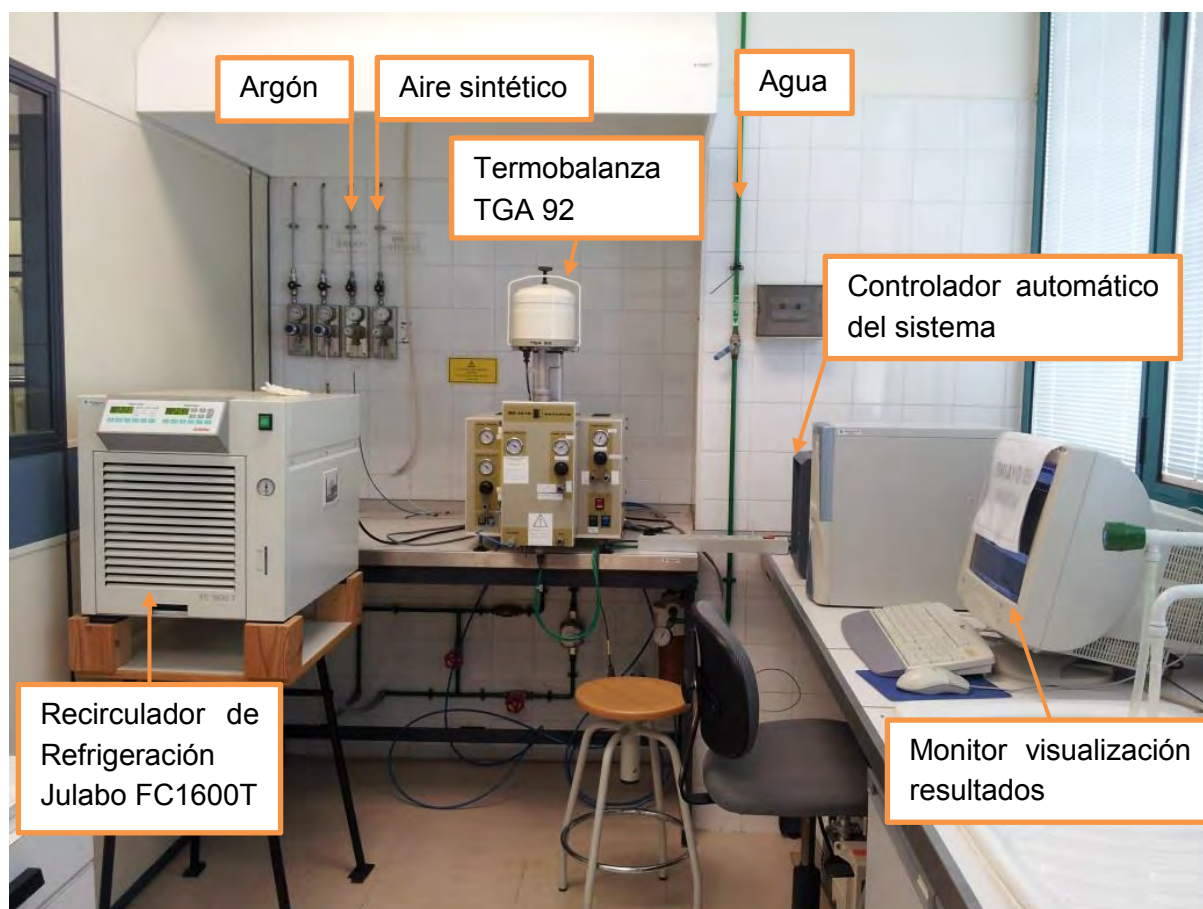


Figura 3.23. Laboratorio de análisis termogravimétrico.

3.7.1. TERMOBALANZA

El equipo que se utilizó fue la termobalanza de la marca Setaram, modelo TGA 92 que se muestra en Figura 3.24. Consiste en una balanza de alta sensibilidad, en un extremo de la cual se cuelga la probeta a ensayar (Figura 3.25).



Figura 3.24. Termobalanza de la marca Setaram, modelo TGA 92

Dicha probeta se introduce en la cámara de reacción de un horno a la temperatura establecida y el medio de ensayo. El horno contiene en su interior un calefactor de grafito, que le proporciona la energía térmica necesaria.

Por la zona inferior de la cámara se introduce el gas sintético que simula las condiciones de servicio y por la parte superior, pasando previamente por la balanza, se introduce un gas inerte, argón, para protegerla. Las variaciones de masa de la probeta se registran a través de la balanza mediante unos solenoides y posteriormente un transductor permite su visualización en un ordenador.

Para obtener la mayor precisión posible en las mediciones de la termobalanza, se realiza el vacío en la zona que la envuelve. Se trata de un módulo de muy alto rendimiento de pesaje con una precisión de hasta 10^{-5} gramos.

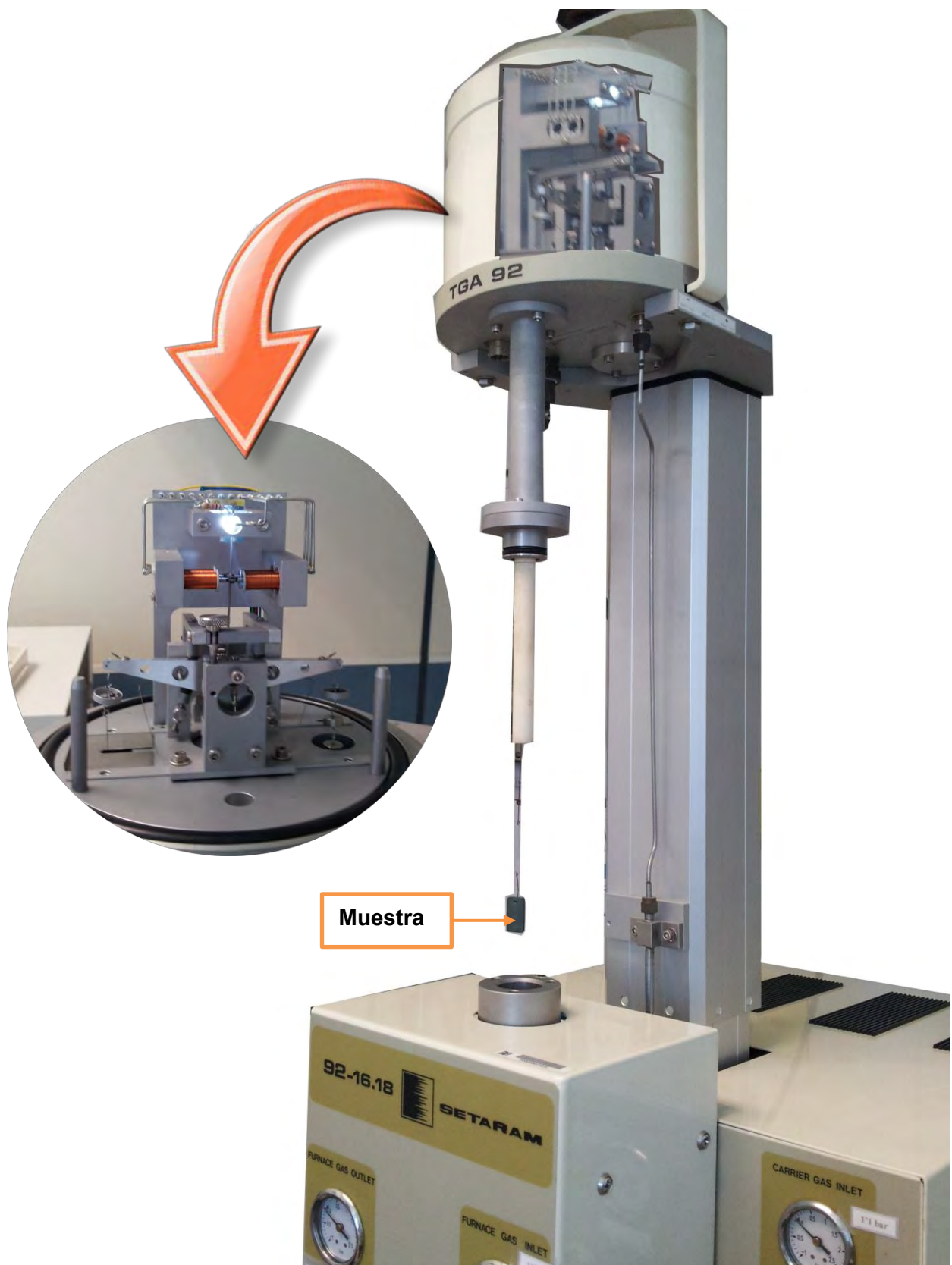


Figura 3.25. Detalle de la termobalanza, en un extremo de la cual cuelga la muestra a ensayar.

El dispositivo de control de la atmósfera de este sistema está diseñado para permitir el uso de diferentes gases (inertes y reactivos), y permite durante el análisis un gran control de precisión del flujo y caudal de los gases, sin perturbar las mediciones termogravimétricas.

La cámara está diseñada para soportar el vacío, antes y durante el análisis. Las diferentes operaciones de introducción de los gases, crear el vacío y circulación de los gases durante el análisis está totalmente automatizado y controlado desde un ordenador.

La Figura 3.26 muestra el esquema interno del funcionamiento de la termobalanza TGA 92, donde se detallan los elementos que la componen. Los gases utilizados concretamente son el gas sintético y el argón.

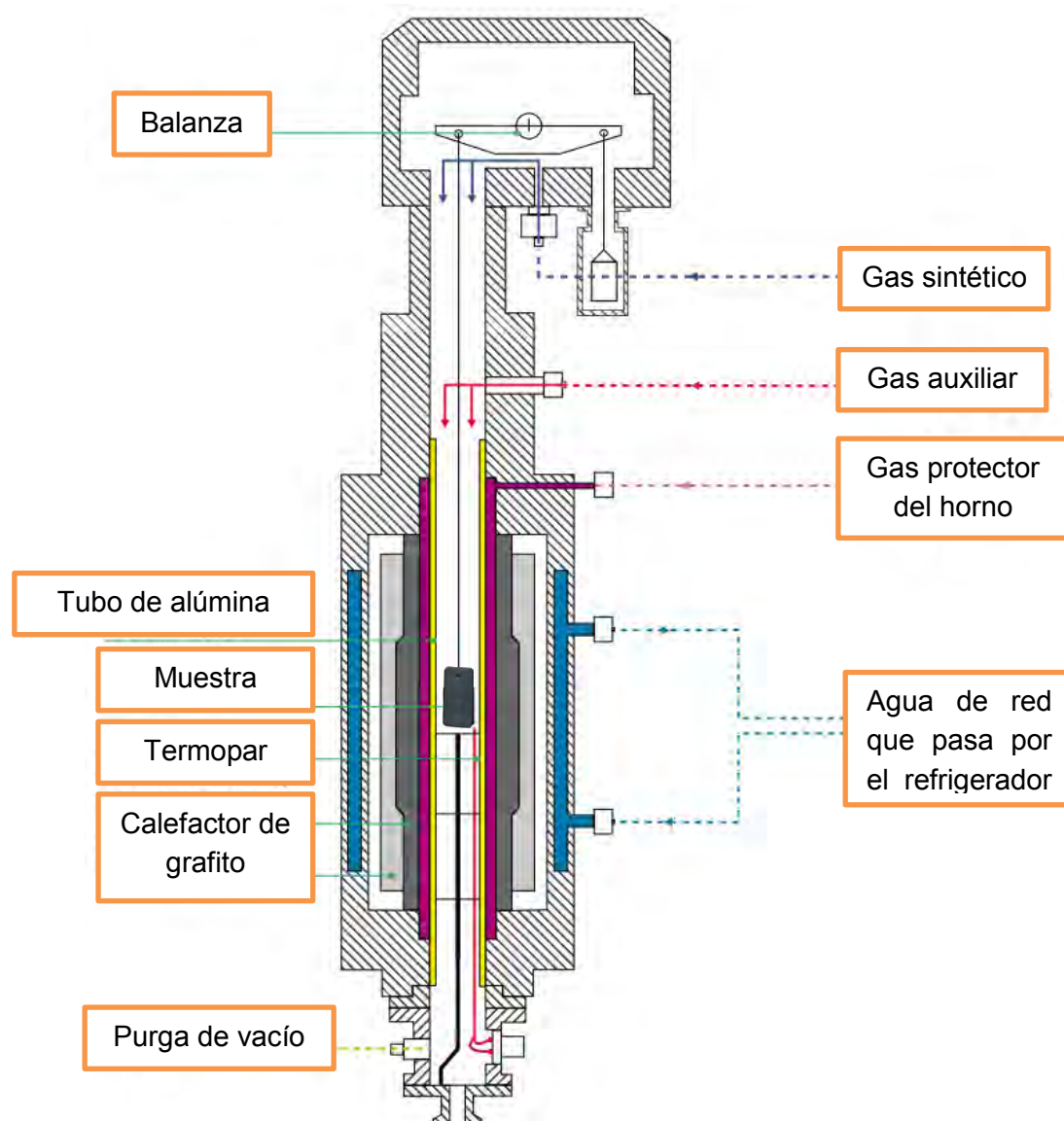


Figura 3.26. Esquema interno del funcionamiento de la termobalanza TGA 92.

Todas las muestras han sido ensayadas en un ambiente compuesto por aire sintético, a una presión de 1.1 bar y argón como gas de protección a una presión de 1.5 bar. El tiempo de ensayo ha sido en todos los casos de 50 horas, tiempo suficiente para poder hacer una correcta estimación del comportamiento de los distintos recubrimientos y evaluar su resistencia a oxidación a alta temperatura.

La velocidad de calentamiento y enfriamiento de las probetas ha sido de 40°C/min. La temperatura a la que se han sometido las muestras es de 900° C. Todas estas condiciones se resumen en la Tabla 3.12.

Variables	
Presión aire sintético (bar)	1.1
Presión argón (bar)	1.5
Tiempo de ensayo (horas)	50
Temperaturas de ensayo (° C)	900
Velocidad calentamiento/enfriamiento (°C/min)	40

Tabla 3.12. Variables del proceso de análisis termogravimétrico.

3.7.2. RECIRCULADOR DE REFRIGERACIÓN

Para asegurar temperaturas de trabajo estables, se utiliza un recirculador de refrigeración de la marca Julabo, modelo FC1600T (Figura 3.27). Su potencia de enfriado es de hasta 2.5 kW, posee una presión constante de la bomba y evita la contaminación del serpentín de refrigeración.



Figura 3.27. Recirculador de Refrigeración de la marca Setaram, modelo FC1600T.

3.7.3. SISTEMA DE CONTROL Y REPRESENTACIÓN DE RESULTADOS.

Una de las principales ventajas de utilizar un aparato gravimétrico es la posibilidad de disponer de registro continuo de la cinética de reacción de oxidación a altas temperaturas a través de un monitor. Además se pueden identificar muchas reacciones que pueden quedar ocultas por otros métodos, como los de la gráfica-ejemplo de la Figura 3.28:

- (a) El desprendimiento de pequeñas cantidades de la capa de óxido es detectado de inmediato como un balance de pérdida de masa.
- (b) La separación de la capa de óxido desde la superficie del metal se registra cuando el balance muestra una lenta reducción de la tasa de oxidación, muy por debajo de las tasas que se espera de las leyes normales de reacción.
- (c) El agrietamiento del recubrimiento se indica mediante pequeños aumentos en la tasa de ganancia de masa.

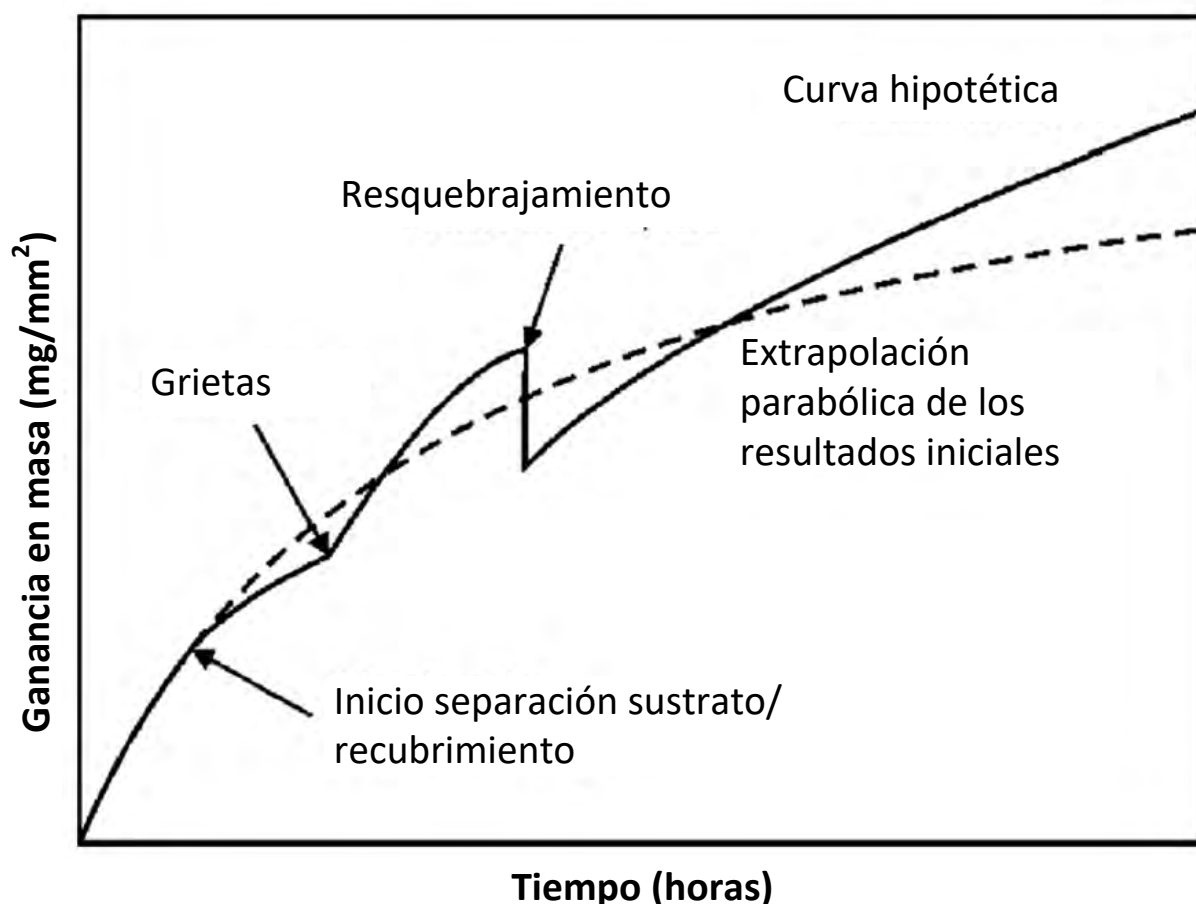


Figura 3.28. Hipotética gráfica que representa la ganancia en masa respecto al tiempo para una reacción de oxidación, donde se mostrando posibles situaciones (de forma exagerada), fuente: (Khanna, 2002).

3. 8. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

3.8.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

La difracción de rayos X es fundamentalmente una técnica de caracterización estructural de sólidos. Las longitudes de onda de los rayos X empleados son del mismo orden que las distancias interatómicas de los cristales, que actúan como redes de difracción: difractan los rayos X en direcciones y con intensidades determinadas. La señal de difracción de un sólido es reflejo de su estructura cristalina.

En las experiencias de difracción, las muestras, montadas en dispositivos goniométricos, se analizan en función de la disposición de los cristales respecto a los rayos incidente y difractado. Los dispositivos experimentales son relativamente sencillos y el abanico de aplicaciones es muy amplio y diverso.

La técnica de difracción de rayos-X permite determinar tanto la estructura de las fases presentes de los materiales de partida que constituyen los recubrimientos (polvos), como en los productos formados tras los ensayos de oxidación a alta temperatura. Se ha utilizado la técnica goniométrica en la que se representa la intensidad de los picos obtenidos del patrón de difracción en función del ángulo 2θ . La intensidad del pico viene determinada por la transformada de Fourier del patrón de difracción, que es único y representativo de cada estructura cristalina y que sigue la ley de Bragg. La Figura 3.29 muestra el principio físico en que se basa la difracción de rayos-X y la relación obtenida por Bragg.

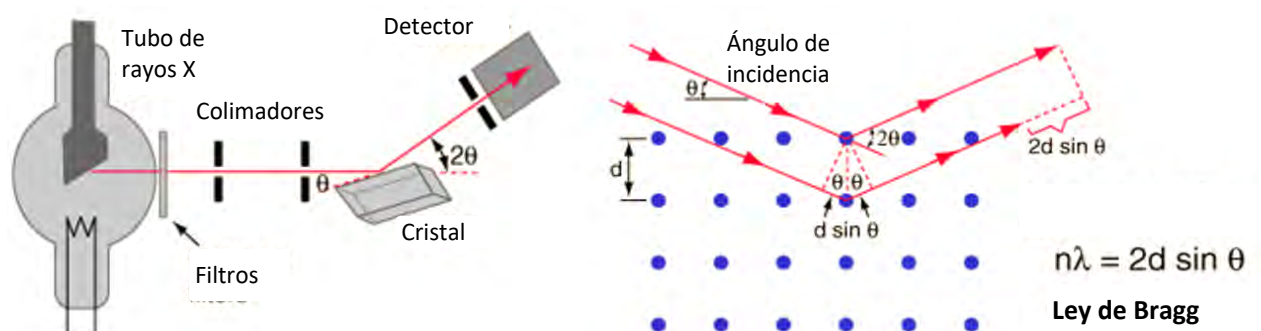


Figura 3.29. Esquema del fundamento de la ley de Bragg, fuente: (Thornton & Rex, 2012).

El equipo utilizado para realizar las medidas de difracción ha sido un difractómetro de polvo Siemens D5000D (Figura 3.30). Los difractogramas se registraron a temperatura ambiente con barridos de intensidad respecto al ángulo de difracción (2θ) en el rango de $5-70^\circ$, con una velocidad de barrido de 3 s/skp y utilizando una radiación $K_{\alpha Cu}$ con longitud de onda $\lambda=1.5006$, un voltaje de 40 KV y una intensidad de filamento de 30 mA.



Figura 3.30. Difractómetro de rayos-X Siemens D500D, fuente:(SCIC, Servei Central d'Instrumentació Científica).

3.8.2. MICROSCOPIA ÓPTICA

La microscopía óptica permite una primera valoración de la estructura y la morfología, tanto de los polvos de partida, como de los recubrimientos después de someterse al ensayo de oxidación. El principio de funcionamiento de estos microscopios es la iluminación de un objeto por una fuente de luz, que al atravesar unas lentes e incidir sobre la muestra, es capaz de devolver una imagen ampliada de la misma.

La información principal que puede aportar el microscopio óptico es: la microestructura, la morfología de los granos, existencia de distintas fases, porosidad, impurezas, etc. Para las capas de óxidos, es posible evaluar las irregularidades superficiales, grietas y delaminación o desconchado de éstos. El microscopio utilizado en esta investigación es de la marca Nikon y se muestra en la Figura 3.31.

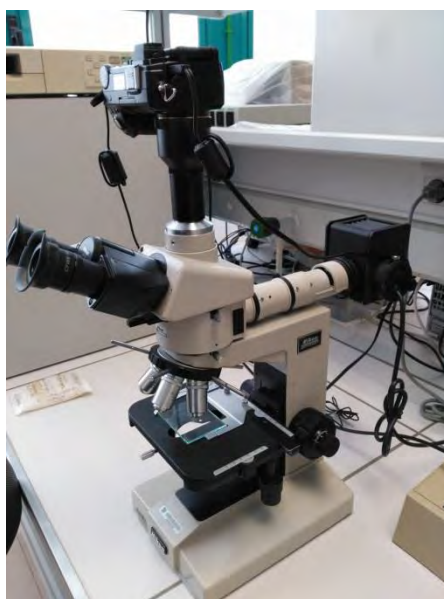


Figura 3.31. Microscopio óptico Nikon.

3.8.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

3.8.3.1. Preparación de las muestras para microscopia electrónica

Las muestras que ya han sido ensayadas a oxidación pasan por varios procesos para su preparación con el fin de ser estudiadas a través de la microscopía electrónica de barrido. En primer lugar se procede a cortar la muestra con la cortadora de precisión IsoMet de baja velocidad de la marca Buehler (Figura 3.32a) según los parámetros de la Tabla 3.13. La muestra se corta aproximadamente por la mitad (Figura 3.32b). Se trata de una sierra de seccionamiento de precisión diseñada para cortar diversos tipos de materiales con deformación mínima. Utiliza un sistema de avance por gravedad para proveer una velocidad de avance constante.

Variables	
Disco de corte empleado	81991/1
Líquido refrigerante	Agua destilada
Carga (gr)	75
Velocidad (posición control de velocidad)	4

Tabla 3.13. Variables a controlar de la cortadora de precisión IsoMet de baja velocidad de la marca Buehler en el proceso de corte de la muestra.

Una de las dos mitades en que ha sido cortada la muestra, se introduce en la prensa Metaserv de Buehler (Figura 3.32c) para embeberla en un molde cilíndrico de metacrilato (Figura 3.32 d). Las dos razones principales de mantener la muestra dentro de un molde de metacrilato son la facilidad de manejo y la retención del borde. La facilidad de manejo entra en juego tanto para el pulido manual, así como la colocación de los soportes en el cargador del microscopio electrónico.

La prensa Metaserv de Buehler utiliza calor y presión para encapsular la muestra en un molde cilíndrico de 8 mm de altura. Esta técnica minimiza la contracción, protegiendo la muestra de esta manera y la preservación de los bordes, así como defectos de la superficie durante las etapas de preparación. La prensa incluye un ciclo controlado de enfriamiento para mejorar aún más la retención del borde mientras que disminuye el tiempo total del ciclo de montaje.

A la superficie del cilindro que encapsula la muestra hay que añadirle una tira de material conductor, que en este caso es cobre. A continuación se introduce en el evaporador de alto vacío de carbono y metales, Baltec MED 020 donde se le aplica carbono en toda su superficie.



Figura 3.32. (a) Cortadora de precisión IsoMet de baja velocidad de la marca Buehler, (b) muestra cortada en dos mitades, (c) prensa Metaserv de Buehler y (d) molde cilíndrico de metacrilato con la muestra.

3.8.3.2. Microscopios electrónicos de barrido

La microscopia electrónica de barrido (MEB) es una técnica que se utiliza para la caracterización de muestras sólidas. Esta técnica se fundamenta en la interacción de un haz de electrones con el material que se pretende estudiar. Este haz, intenso y estable, realiza un barrido coordinado sobre la zona de interés del material a estudiar, originándose señales diversas que, convenientemente tratados, aportan información morfológica, estructural y microanalítica. Entre las principales características de la microscopia electrónica de barrido hay que destacar la versatilidad en diferentes aplicaciones, la alta resolución y la elevada profundidad de campo. Existe la posibilidad de realizar análisis locales de la muestra y obtener imágenes de rayos X para el estudio de la composición elemental, mediante espectrómetros de dispersión de energía (EDS) o de longitud de onda (WDS).

El funcionamiento del MEB se basa en el bombardeo de una superficie mediante electrones a gran velocidad, que se generan mediante un filamento de wolframio sometido a un alto voltaje, aumentando su temperatura. Un ánodo cargado situado en frente arranca los electrones del cátodo de wolframio aumentando su velocidad. El haz de electrones se colima utilizando diferentes lentes y bobinas magnéticas hasta hacer incidir el haz de electrones en la muestra que se encuentra bajo vacío y con un recubrimiento de grafito. Los electrones que interaccionan con la muestra se recogen en diferentes sensores dependiendo del análisis a realizar, figura 4.30.

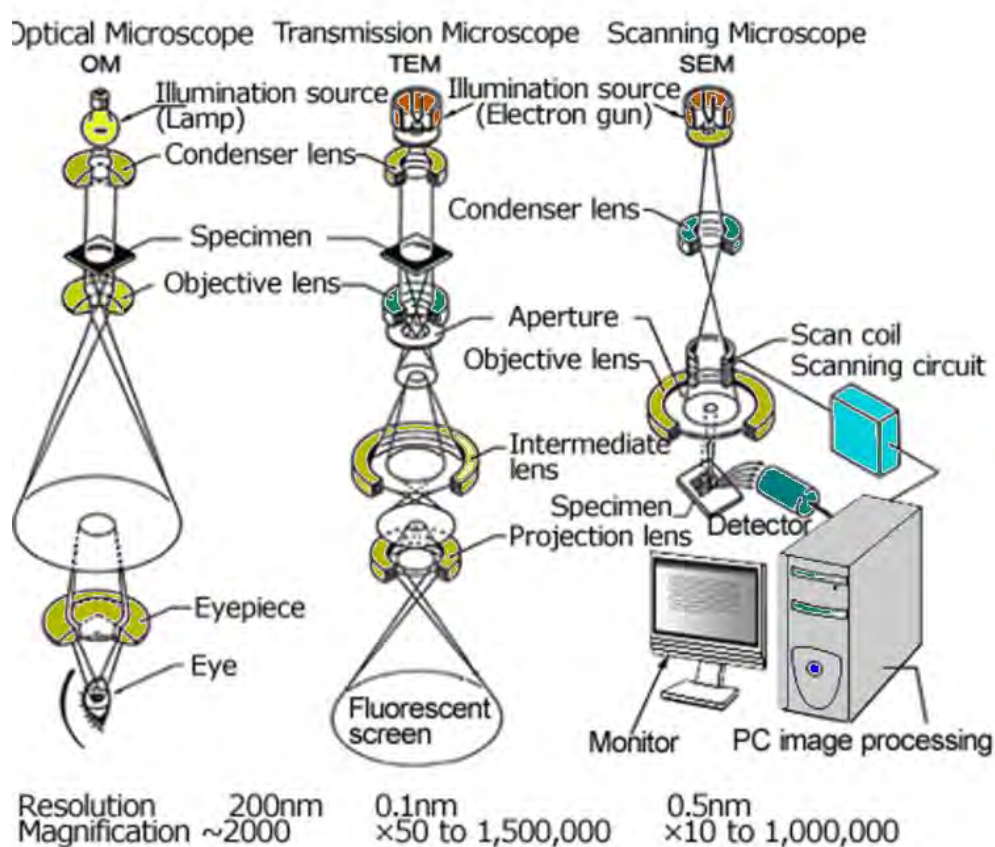


Figura 3.33. Esquema de funcionamiento del MEB, fuente: (JEOL Ltd, Japan).

Los MEB que se han utilizado en esta tesis doctoral han sido:

Microscopio electrónico de barrido Leica-Zeiss LEO 440 (Figura 3.34), cuyas características son:

- Cañón de electrones: 1-30kV, LaB6 y W.
- EDX: Si(Li), paquete de programas INCA 250 (Oxford).
- Portamuestras motorizado para ocho muestras.



Figura 3.34. Microscopio electrónico de barrido LEO 440i. Leica-Zeiss. EDX:Oxford, INCA 250, fuente:(SCIC, Servei Central d'Instrumentació Científica).

Microscopio electrónico de barrido JEOL 7001F (Figura 3.35), cuyas características son:

- Cañón de electrones: 0.1-30kV, FEG de cátodo caliente.
- Imagen digital.
- EDX: Si(Li), paquete de programas INCA 350 (Oxford).
- WDX: cristales discriminadores desde boro a uranio, paquete de programas INCA Wave 200 (Oxford), detectores proporcionales de flujo y sellado.
- Portamuestras motorizado para una muestra.



Figura 3.35. Microscopio electrónico de barrido JEOL 7001F EDX-WDX Oxford, INCA 350/ Wave 200, fuente:(SCIC, Servei Central d'Instrumentació Científica).

La finalidad fundamental de la técnica es la obtención de imágenes, de forma que se emplean diferentes señales en función de la aplicación o información a obtener. El microscopio Jeol JSM 6300 permite los siguientes análisis:

- **Imágenes de electrones secundarios.** Información morfológica y topográfica de máxima resolución. La utilización de los electrones menos energéticos aporta información de la superficie de la muestra.
- **Imágenes de electrones retrodispersados.** Información morfológica y de composición. De menor resolución que las imágenes de secundarios, el uso de los electrones más energéticos, retrodispersados, aporta información superficial de la muestra, aunque la mayor capacidad de penetración disminuye la resolución de las imágenes. Además, también se aporta información de la composición atómica de la muestra dado que la señal es más intensa en las zonas ricas en elementos pesados debido a la mayor probabilidad de deflexión de los electrones en estos.

Microanálisis de rayos X. La interacción de los electrones con las nubes electrónicas de los átomos de la muestra genera emisión de radiaciones de varios tipos, como por ejemplo las de rayos X. Estos pueden ser utilizados para la identificación cualitativa de los elementos presentes en la muestra o región estudiada, así como también para cuantificarlos. Según el modo de detección y discriminación se puede hablar de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) o por dispersión de longitud de onda (WDX).

Entre las características del EDX hay que destacar una elevada rapidez de análisis a costa de una menor resolución espectral y fiabilidad analítica. Por el contrario, en WDX se obtienen espectros de mayor resolución y fiabilidad, pero con un considerable mayor tiempo de análisis. Ambas señales se obtienen imágenes de rayos X que permiten conocer la distribución elemental superficial de un material.

Cuando el haz de electrones interacciona con la superficie, estos excitan los electrones de la superficie que saltan a estados energéticos superiores. Éstos al relajarse, emiten una radiación que es propia de cada elemento. La fracción de esta radiación que se encuentra dentro de la banda de rayos-X se recoge en un sensor y se representa mediante un ordenador. Cada pico del espectro representa la energía de transición para un átomo determinado. Es posible cuantificar estos átomos de una manera aproximada. El EDX posibilita realizar un análisis semicuantitativo de la estequiometría de la capa y de parte del sustrato ya que tiene una penetración de decenas de micras. Otra de las posibilidades que nos ofrece esta técnica es la realización de diversos mapas de los elementos presentes en la muestra (mapping). Proporciona información de la distribución espacial de los elementos constituyentes y, de esta manera se puede analizar el efecto de la composición y las condiciones de oxidación sobre la cinética y el modo de crecimiento de los distintos óxidos.

3. 9. APLICACIONES A LOS PROCESOS DE TRATAMIENTO DE LA BIOMASA

3.9.1. CENTRAL DE BIOMASA DE LA ZONA FRANCA DE BARCELONA

Ecoenergíes Barcelona es la sociedad proyecto creada para el diseño, construcción y explotación de la red de calor y frío que suministra energía térmica en Barcelona sur y L'Hospitalet. Ofrece sus servicios energéticos (agua caliente 90 °C, agua fría 5 °C, frío industrial -10 °C) en un área de 15.000.000 m² a varios tipos de clientes (residenciales, industriales, comerciales, etc.) gracias a una red de tuberías que suministra la energía térmica hasta los edificios conectados de los clientes. La central de biomasa de la Zona Franca (Figura 3.36) tiene una caldera que genera vapor para la producción de electricidad (2 MWhe en promedio). Cuando la demanda de calor en la red de calor y frío llega a un valor suficiente, la instalación trabaja en cogeneración, produciendo agua caliente y electricidad simultáneamente.



Figura 3.36 (a) Situación de la central de Biomasa de la Zona Franca de Barcelona y (b) detalle de su fachada principal, fuente: (Dalkia, Ecoenergíes Barcelona).

La planta de biomasa cuenta con una caldera acuotubular de 10 MW, modelo BGV-10700-CA de 40 bar y sus equipos auxiliares, de la marca Biochamm de Brasil, para producción de 10.700 kg/h de vapor [(Figura 3.37a) y (Figura 3.37b)]. El combustible proviene de los restos orgánicos de podas, limpieza de jardines y biomasa forestal, (Figura 3.37c).

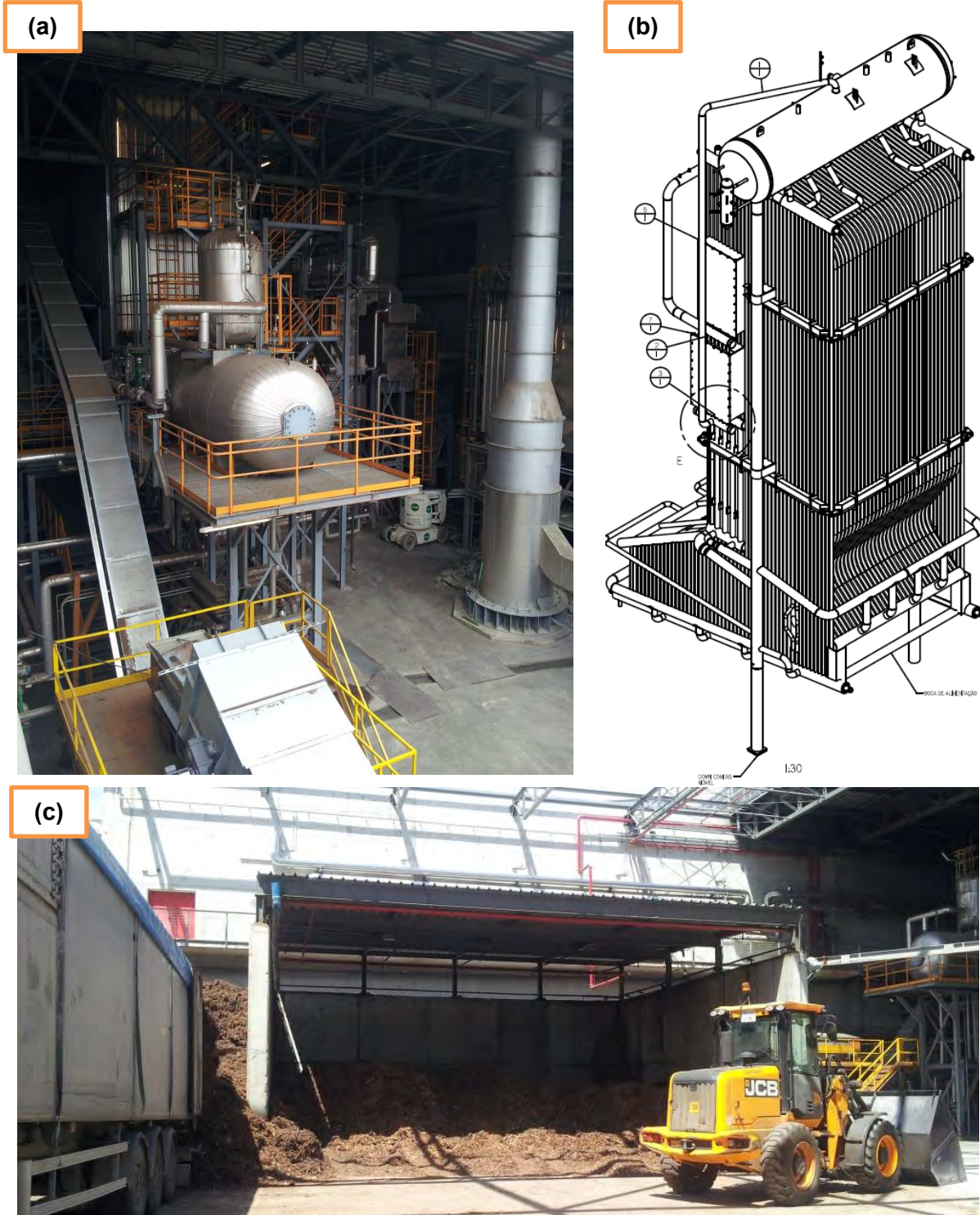


Figura 3.37. (a) Caldera Acuotubular BGV-10700-CA 40 bar y equipos auxiliares, de Biochamm Brasil, (b) detalle de su diseño y (c) proceso de alimentación de la planta de biomasa, fuente: (Dalkia, Ecoenergías Barcelona).

Esta central cuenta con un sistema de parrilla móvil, extracción automática de cenizas, depuración de emisiones mediante filtro de mangas. El funcionamiento de las instalaciones está automatizado por PLC, incluso el silo alimentador de biomasa. La Figura 3.38 muestra el panel de control de la caldera y la Figura 3.39 representa el panel de control de las turbinas, el generador y sus sistemas auxiliares, donde se registran: temperaturas (mediante sondas como las de la Figura 3.40), presiones, caudales y producción de energía, en función del tiempo. La Tabla 3.14 representa el análisis de la ceniza de la caldera, donde se identifican los elementos que la componen, los cuales pueden reaccionar con los materiales que componen las instalaciones de la caldera.

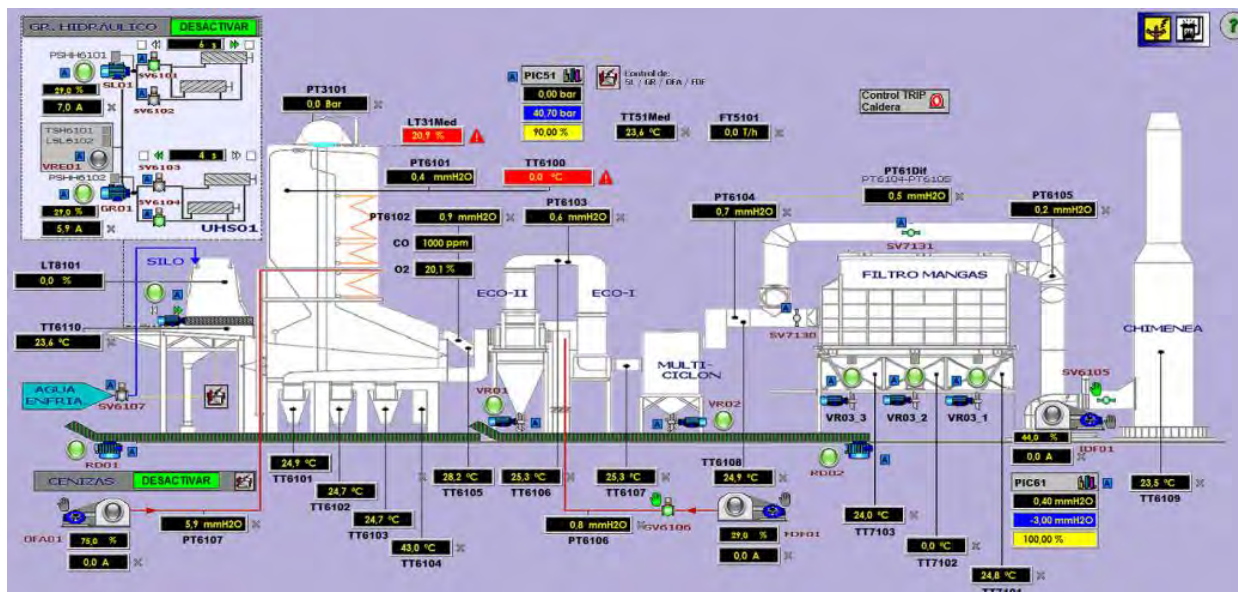


Figura 3.38. Sistema de control de la caldera y sus sistemas auxiliares, fuente: (Dalkia, Ecoenergías Barcelona).

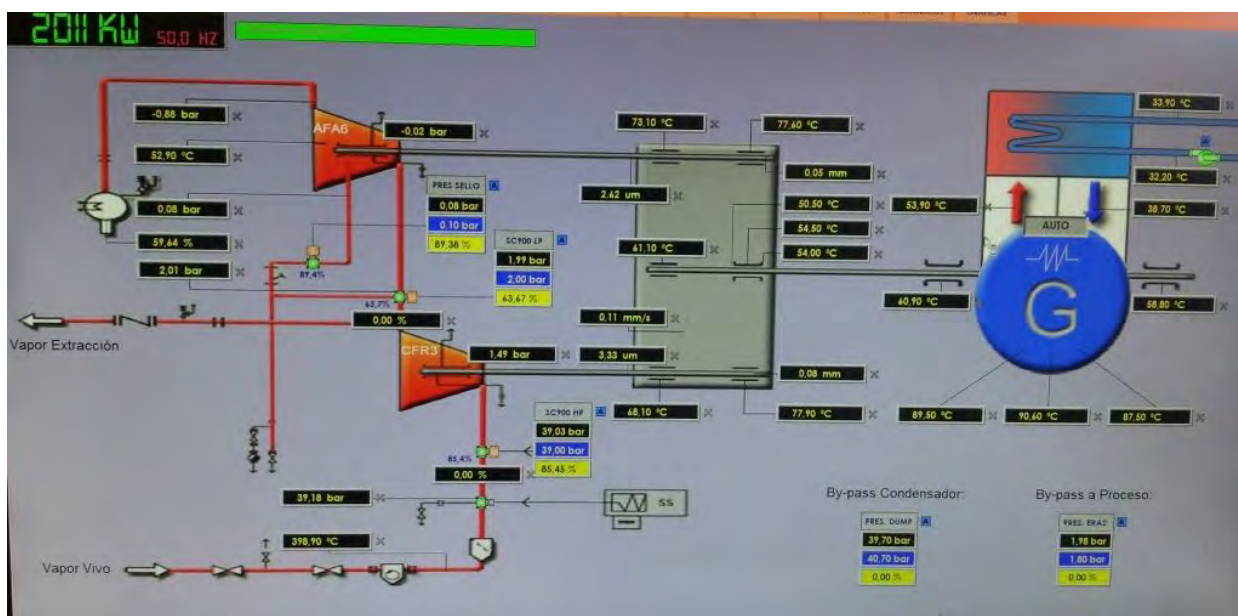


Figura 3.39. Sistema de control de las turbinas, el generador y sus sistemas auxiliares, fuente: (Dalkia, Ecoenergías Barcelona).

Análisis	Resultados	Unidad	Método
pH (1:5) a 20 °C	12.5	u.pH	CEA 1440
Conductividad	35	dS/m	CEA 1440
Materia Orgánica s.m.s.	0.98	%m/m	PE-5902-LABE 671
Pérdida a 105 °C	13.5	%m/m	PE-5902-LABE 671
Materia seca (Calculada como 100-Pérdida a 105 °C)	86.5	%m/m	CEA 071
Nitrógeno Amoniacal (N) s.m.s.	<0.1	%m/m	CEA 1331
Nitrógeno (N) s.m.s.	0.3	%m/m	CEA 1358
Relación C/N	1.9		CEA 2140
Metales totales analizados por ICP:			CEA 1555 A
Fósforo (P ₂ O ₅) s.m.s.	1.8	%m/m	
Potasio (K ₂ O) s.m.s.	9.8	%m/m	
Calcio (Ca) s.m.s.	220000	mg/kg	
Hierro (Fe) s.m.s.	17000	mg/kg	
Magnesio (Mg) s.m.s.	22000	mg/kg	
Metales totales analizados por ICP:			PE-S5902-LABE 1138
Cadmio (Cd)	<2,5	mg/kg	
Cromo (Cr) s.m.s.	110	mg/kg	
Cobre (Cu) s.m.s.	140	mg/kg	
Níquel (Ni) s.m.s.	16	mg/kg	
Plomo (Pb) s.m.s.	95	mg/kg	
Cinc (Zn) s.m.s.	470	mg/kg	
Metales totales analizados por Analizador Elemental			PE-S5902-LABE 1856
Mercurio (Hg) s.m.s.			

Tabla 3.14. Análisis de las cenizas de la caldera de la planta de biomasa, fuente: (Dalkia, Ecoenergías Barcelona).



Figura 3.40 Sonda de temperatura de la caldera de la planta de biomasa, fuente: (Dalkia, Ecoenergías Barcelona).

3.9.2. PROCESO EXPERIMENTAL APLICADO EN LA PLANTA DE BIOMASA

El proceso de combustión que tiene lugar en la caldera de la planta de biomasa genera altas temperaturas (hasta 500 °C), además de gran cantidad de elementos que puede contener el combustible. Por tanto, los materiales que componen sus instalaciones, han de ser resistentes a la oxidación a altas temperaturas. Es por ello, que en esta tesis se ensayaron muestras de acero F-1110 (como sustrato), las cuales fueron proyectadas térmicamente con los recubrimientos cuyas composiciones (% en peso) se especifican en la Tabla 3.15, siguiendo el proceso experimental representado en la Figura 3.42,

Composición
Acero F-1110 sin recubrir
NiCrAlY+40% Al ₂ O ₃
NiCrAlY+10% Al ₂ O ₃ +30% ZrO ₂
CoNiCrAlY
CoNiCrAlY+40% Al ₂ O ₃
CoNiCrAlY+30% Al ₂ O ₃ +10% ZrO ₂
CoNiCrAlY+10% Al ₂ O ₃ +30% ZrO ₂

Tabla 3.15. Composición de los recubrimientos proyectados térmicamente sobre muestras de acero F-1110 que fueron ensayados en la caldera de la planta de biomasa.

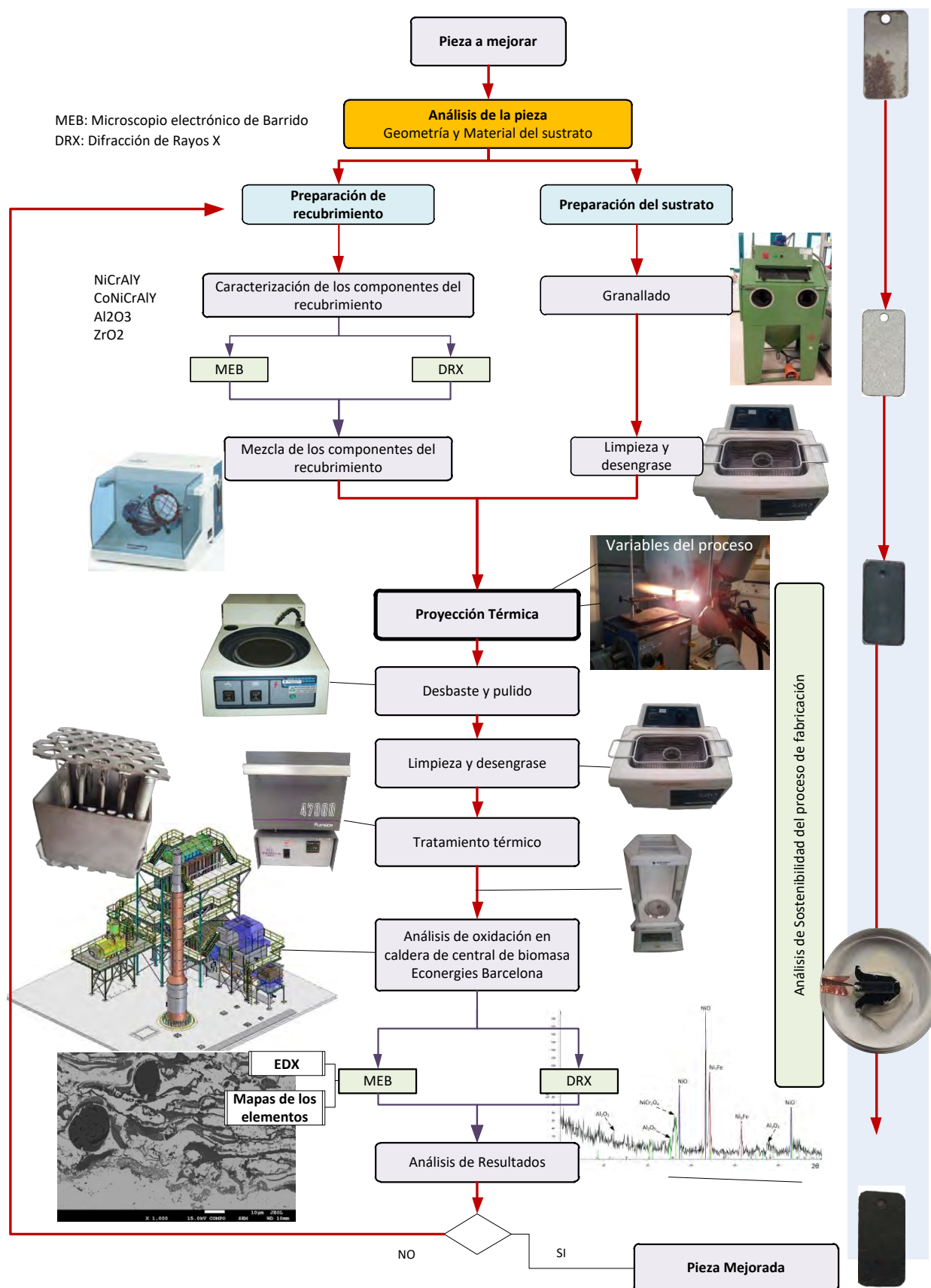


Figura 3.41. Proceso experimental (Fuente: elaboración propia).

El proceso experimental seguido es el mismo que se ha explicado en los apartados anteriores, excepto por el ensayo a corrosión que, en este caso, se llevó a cabo en el interior de la caldera de la planta de biomasa. Para ello se diseñó un portamuestras específico (Figura 3.42) que se situó en una boca de mantenimiento de la caldera (Figura 3.43c). Las muestras estuvieron durante 4 días (94 h) en contacto continuo con los gases internos generados por el proceso de combustión de la biomasa.

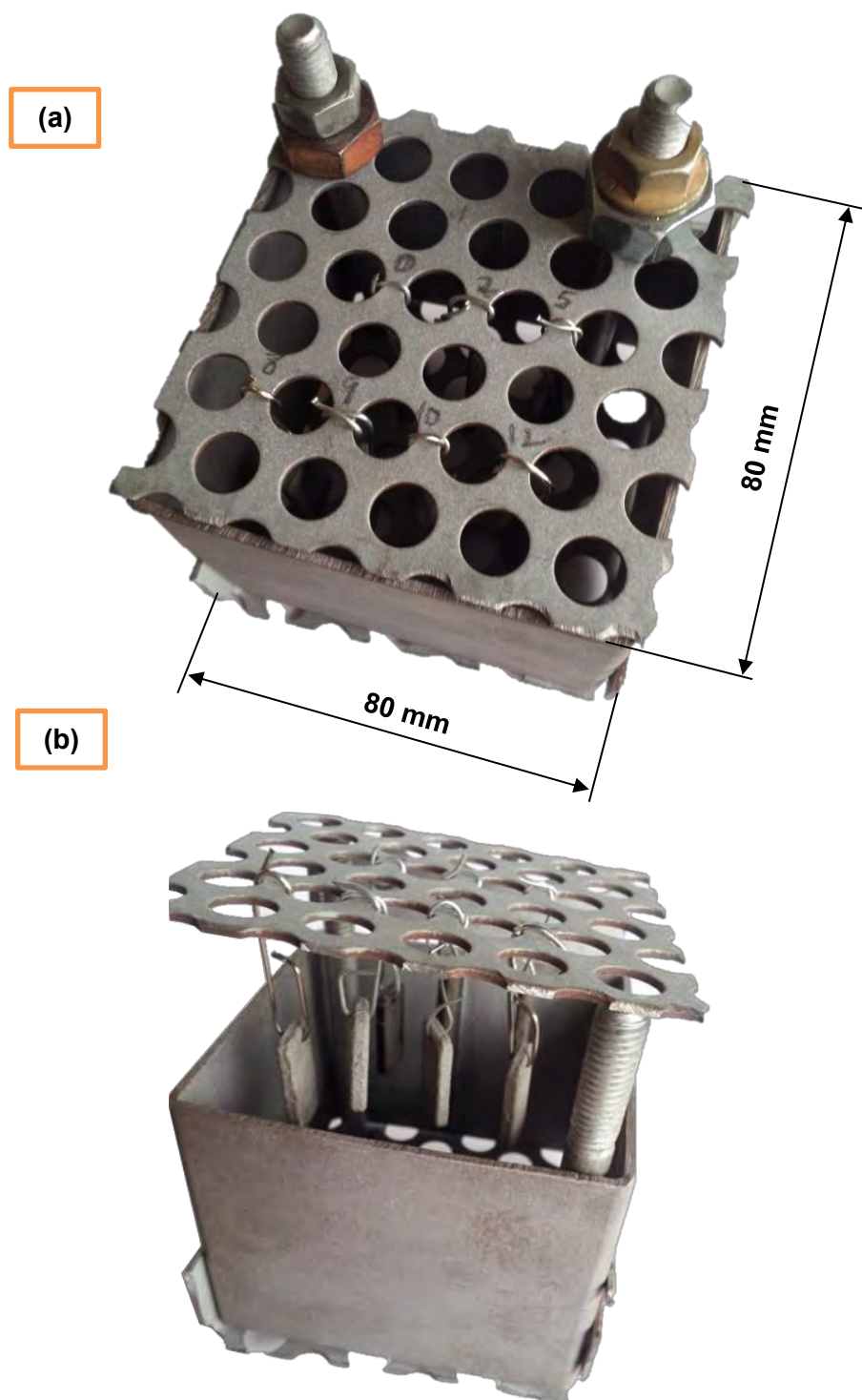


Figura 3.42. (a) Portamuestras de acero F-1110 y (b) detalle de colocación de muestras en su interior.

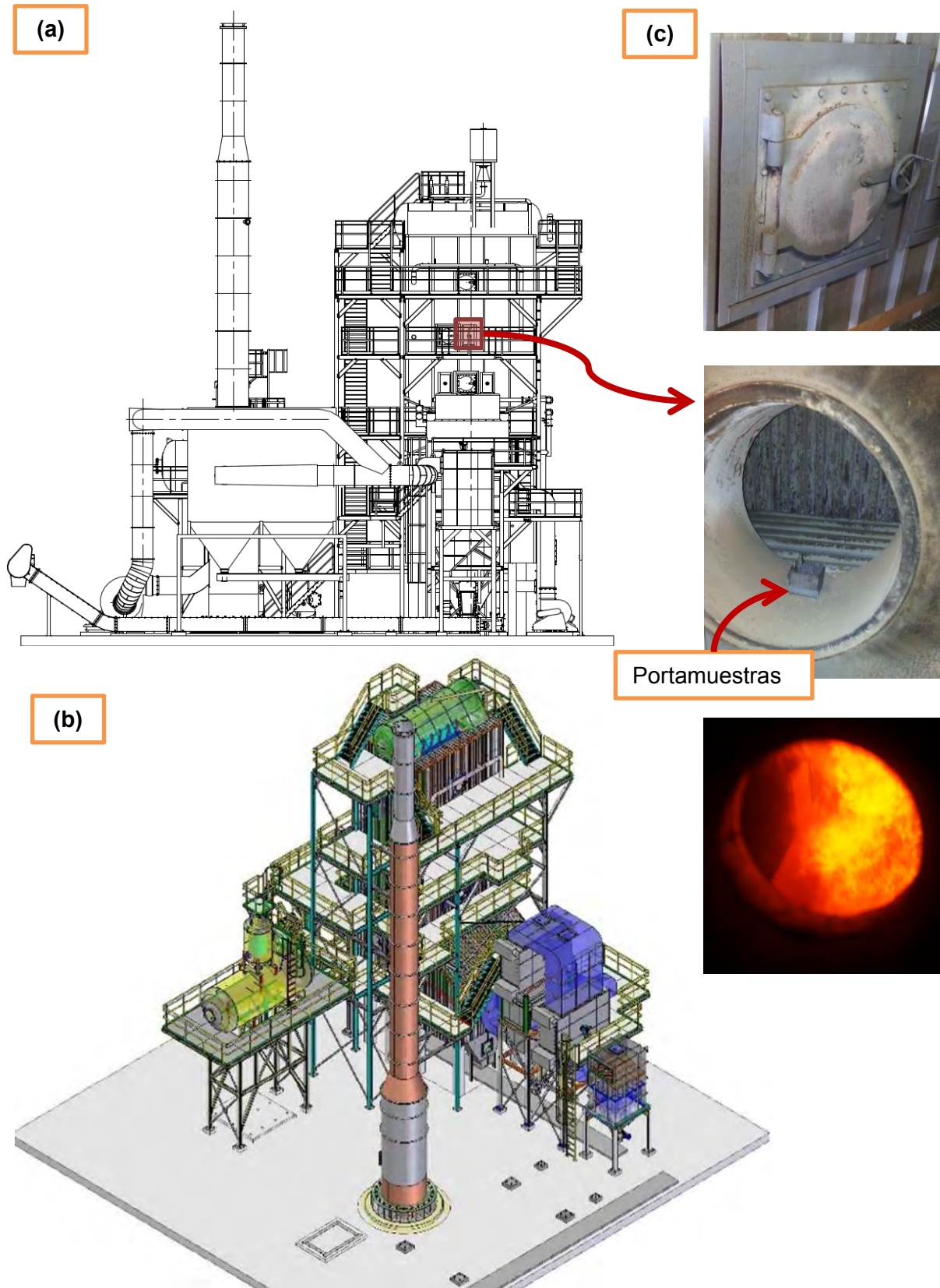


Figura 3.43. (a) Diseño de la Caldera Acuotubular BGV-10700-CA 40 bar y equipos auxiliares, de Biochamm Brasil, (b) vista de perfil y (c) boca de mantenimiento de la caldera donde se situó el portamuestras con los recubrimientos a ensayar, fuente: (Dalkia, Ecoenergies Barcelona).



3. 10. ANÁLISIS DE LA SOSTENIBILIDAD DE LA PROYECCIÓN TÉRMICA

3.10.1. ANÁLISIS PREVIO

Una vez realizado el desarrollo experimental y caracterizado el material para el recubrimiento de piezas que deben trabajar a altas temperaturas se propone elaborar el modelo particular de sostenibilidad en proyección térmica.

Tal y como se ha expuesto en este capítulo el proceso conlleva una preparación del sustrato y una preparación del recubrimiento. Para poder determinar los parámetros de control es importante determinar las tareas y operaciones que se van a determinar en el proceso industrializado.

Esto es, es necesario definir, a partir del desarrollo experimental, el plan de procesos y de operaciones a seguir para conseguir una fabricación por lotes. En base a lo expuesto consideramos que deben realizarse cinco grandes operaciones:

1. **Preparación del material de recubrimiento.** Esta fase puede realizarse en paralelo a la siguiente fase, pero en cualquier caso conlleva la formulación exacta del material. Esta aleación será la que determinaremos en el siguiente capítulo, pero el proceso puede mantener el mismo esquema.
2. **Preparación del sustrato.** A nivel de fabricación del producto es importante caracterizar la geometría de la pieza y, más concretamente, la superficie total por pieza que debemos recubrir. El diseño geométrico y las condiciones o requerimientos funcionales vienen establecidos de fases anteriores y va a condicionar las operaciones de preparación de las superficies para la proyección.
3. **Proyección Térmica.** Es la operación principal del proceso de recubrimiento. En ella deberemos contemplar los parámetros más relacionados con el consumo energético y de utillajes.
4. **Operaciones de acabado.** Una vez obtenida la pieza recubierta es necesario realizar operaciones de acabado sobre la misma, generalmente de mecanizado con abrasivos, que permita obtener el acabado geométrico requerido. En este bloque también incluimos las operaciones de tratamiento térmico si fuere necesario.
5. **Operaciones de Reciclaje.** Faltaría contemplar las operaciones de reciclaje del material no aprovechado durante la proyección. Esta operación se incluye como parte inherente del proceso global de proyección con la nueva perspectiva de sostenibilidad.

Con esta primera aproximación el siguiente paso es proponer un modelo particular a partir del elaborado en el capítulo 2 (Figura 2.98).

3.10.2. PROPUESTA DE MODELO DE SOSTENIBILIDAD EN PROYECCIÓN TÉRMICA

Tras el estudio realizado de los procesos de proyección térmica, se ha adaptado el modelo genérico de fabricación propuesto en el apartado 2.7.2 (capítulo 2) al proceso concreto de fabricación de recubrimiento por proyección térmica.

Para ello se ha tenido en cuenta el proceso desarrollado experimentalmente que ha permitido identificar las variables del proceso. De esta forma la propuesta de modelo de proceso considerando el flujo de entradas y salidas nos permite identificar los elementos de control para orientarlo a ser un proceso más limpio (Figura 3.44).

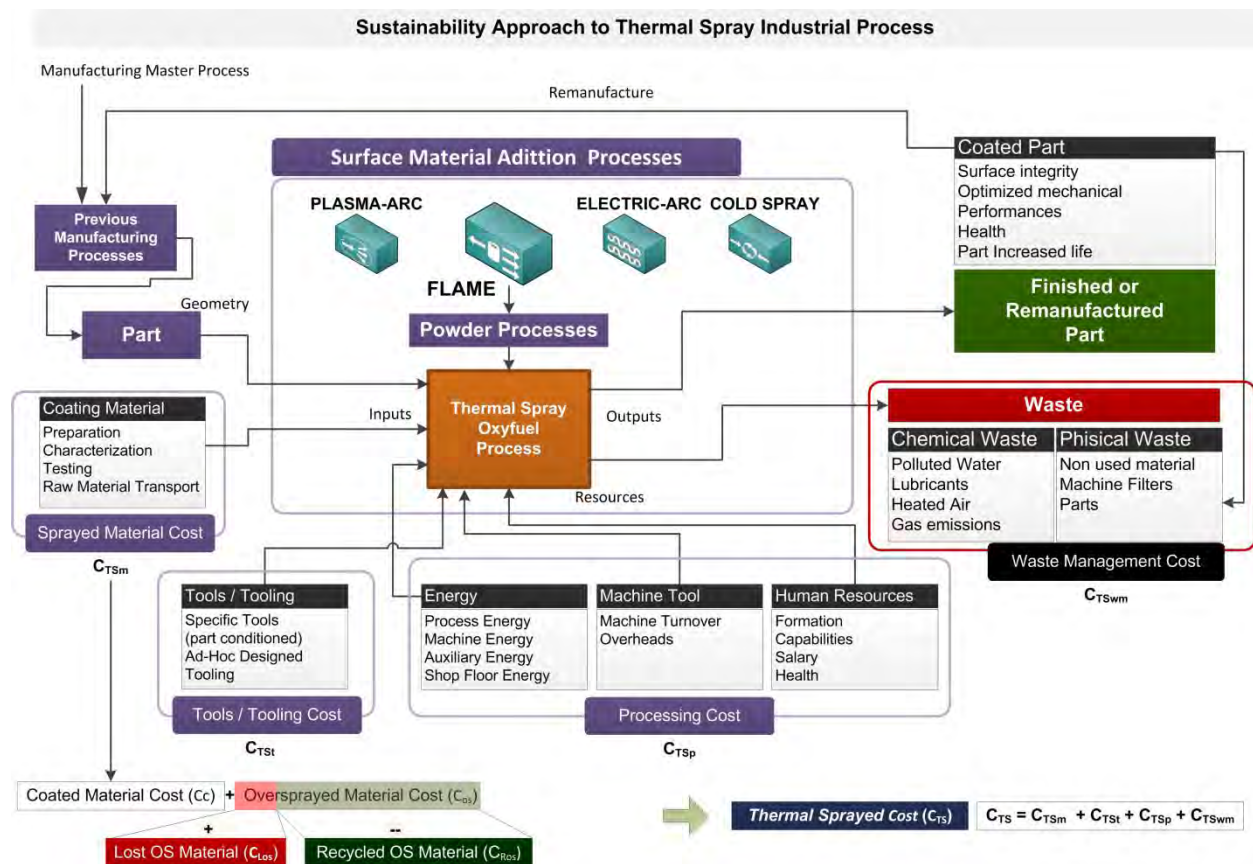


Figura 3.44. Propuesta de flujos de entradas y salidas para evaluar la sostenibilidad de un proceso de proyección térmica con oxifuel. Fuente: (elaboración propia).

Como se puede observar en la figura, para el proceso, encontramos una serie de entradas principales como son la **pieza** previamente conformada sobre la que viene determinada la superficie a recubrir (**Part**) y el **material de recubrimiento** (**Coating Material**). Este material ha debido ser previamente caracterizado, tal y como se ha venido realizando en esta disertación, para la aplicación y la funcionalidad a la que está destinada la pieza dentro de un mecanismo o de un producto.

Por otra parte, encontramos como entradas las **herramientas** y **utillajes** (**Tools / Tooling**) que deben utilizarse para el procesado y que complementan a la máquina principal para la proyección térmica. El consumo y emisiones de la máquina de proyección se considerará en el

grupo de **procesado** ya que aquí únicamente consideraremos el coste de los accesorios que pueden varias mismas y su amortización.

En el grupo de entradas de procesado consideraremos los gastos de energía, recursos humanos y la amortización de la maquinaria de producción.

Finalmente, como salidas (*Outputs*) encontramos la **pieza conformada**, es decir con el **recubrimiento**, y los **residuos** del sistema productivo. En cuanto a los residuos del proceso consideraremos dos subgrupos, los residuos químicos y los residuos sólidos.

Una vez definido el marco podemos identificar los **indicadores claves** en cada una de los flujos. Sin embargo, es muy importante definirlos de forma que se puedan medir. Esto es, necesitamos estructurar el proceso global y definir qué queremos medir en cada momento.

Para ello proponemos estructurar el ciclo de vida del producto en cuatro grandes fases: Diseño, Fabricación, Uso y Renovación (Vila et al., 2014). Dentro de cada una de estas fases nos centraremos en aspectos que directamente afecten al control de nuestro proceso. Asimismo, entendemos que existen tres grandes perspectivas que afectan a la definición de indicadores: *Materiales*, *Producto* y *Proceso* (Figura 3.45).

	Material	Producto	Proceso
DISEÑO	Material.Familia	Pieza.Funcionalidad Pieza.Volumen Pieza.Superficie Pieza.Requerimientos	Proceso.Material
FABRICACIÓN	Material.Proceso	Pieza.Proceso	Proceso.Consumos Proceso.Logística Proceso.Emisiones
USO	Material.Fungibles	Producto.Consumo Producto.Mantenimiento	Proceso.Recambios
RENOVACIÓN	Material.Reciclado	Producto.Reducir Producto.Reutilizar Producto.Reciclar Producto.Rediseñar Producto.Recuperar Producto.Refabricar	Proceso.Remanufactura

Figura 3.45. Definición de Indicadores desde las perspectivas principales. Fuente: (elaboración propia).

Para esta primera aproximación entendemos que es importante realizar una aportación acotada al proceso y de aplicación inmediata. En este sentido hemos definido una serie de indicadores de primer nivel que tratan de recopilar la información relevante en cada etapa y perspectiva.

Esto es, en la fase de diseño del producto es importante determinar el material y su composición, agruparlo por familias y determinar sus parámetros de procesado. También quedará registrado en el indicador su comportamiento en uso o funcionamiento, determinado en los procesos experimentales como el que se ha realizado en esta disertación. Para la caracterización de los indicadores se utilizarán los campos más comúnmente aceptados:

- *Identificador*: Es un texto alfanumérico que identifica unívocamente al indicador para almacenarlo en la correspondiente base de datos.
- *Nombre*: Es la palabra o palabra compuesta que distingue al indicador.
- *Descripción*: Es la expresión que expresa las características esenciales y funciones del indicador.
- *Tipo de medida*: Esto es si es cuantitativo o cualitativa la información que proporciona el indicador.
- *Definición*: En el caso que sea medible, la expresión paramétrica que permite obtener el resultado en función de otras variables que, a su vez, pueden ser indicadores.
- *Nivel de aplicación*: En el caso del despliegue jerárquico de indicadores debe indicarse en qué nivel se encuentra, qué otro indicador puede contener y en cuál puede estar contenido. En nuestra propuesta vamos a definir tres niveles de aplicación: *Ciclo de Vida* (CV), *Proceso* (PR) y *Operación* (OP), de más genérico a concreto.
- *Unidad de medida*: La unidad del valor del indicador, preferiblemente en S.I.
- *Expresión*: Acrónimo o nombre de la variable del indicador.
- *Referencias*: Documentos técnicos o científicos de conjuntos de indicadores o indicadores específicos en los que se puede basar o comparar el indicador.

De esta forma podremos determinar las características de los indicadores genéricos propuestos para esta disertación que agruparemos para cada fase. Para la fase inicial de Diseño los indicadores se caracterizan en la Tabla 3.16.

Se ha realizado una descripción de los indicadores mientras que en algunos casos la definición no se realiza pues depende la aplicación y de los indicadores de nivel inferior.

Respecto de las referencias se indica que de forma genérica suelen ser Estándares, Normas Técnicas, Base de Datos o Guías de ingeniería. Además, también se pueden contemplar documentos técnicos y científicos como puntos de referencia cualitativos o cuantitativos. Por tanto, se indican en esta relación de indicadores a título orientativo los valores de Norma, Base de datos Guía o el comodín (#) indicando que debe tomar el valor del proceso concreto.

Finalmente, en la definición de indicadores se añadirá los sufijos M (Materiales), P (Producto), Pt (Pieza individual) y Pr (Proceso) para definir la expresión del indicador.

DISEÑO						
Nombre	Descripción / Definición	Nivel	Tipo	Unidad	Expresión	Referencias
Material						
Material.Familia	Identifica los materiales utilizados para el diseño de la cada pieza del producto	CV	Cualitativo	texto	M.F	Normas Base Datos
Producto						
Pieza.Funcionalidad	Identifica la funcionalidad de la pieza en un conjunto y determina relaciones mecánicas, entre otras	CV	Cualitativo	texto	P.F	Guías
Pieza.Volumen	Determina el volumen de una pieza. Su definición matemática depende de la geometría.	CV	Cuantitativo	mm ³	P.V _p	#
Pieza.Superficie	Determina la superficie exterior de una pieza. Su definición matemática depende de la geometría	CV	Cuantitativo	mm ²	P.S _p	#
Pieza.Requerimiento	Determina los requerimientos funcionales de la pieza como temperatura máxima de servicio aptitud de trabajar en medio salino u ácido, por ejemplo.	CV	Cualitativo	texto	P.R	#
Proceso						
Proceso.Material	Determina las consideraciones de diseño que afectan a la compatibilidad procesos de fabricación grupo de material seleccionado.	CV	Cualitativo	texto	P.M	Guías
NOTA						
# Se refiere a que los indicadores contenidos en este indicador pueden tener fuentes y/o unidades diferentes						

Tabla 3.16. Indicadores de sostenibilidad para la fase de Diseño. Fuente: (elaboración propia).

Para la fase de fabricación los indicadores propuestos se caracterizan por la Tabla 3.17.

FABRICACIÓN						
Nombre	Descripción / Definición	Nivel	Tipo	Unidad	Expresión	Referencias
Material						
Material.Proceso	Determina las consideraciones de diseño que afectan a la compatibilidad material concreto ya seleccionado con el proceso de fabricación.	PR	Cualitativo	texto	M.Pc	Normas Estándar Guías
Producto						
Pieza.Proceso	Determina las consideraciones de diseño que afectan a la compatibilidad geometría de la pieza proceso de fabricación.	PR	Cualitativo	texto	P.P	Guías
Proceso						
Proceso.Coste	Determina el coste del proceso por pieza/producto	PR	Cuantitativo	€	P.C	#
Proceso.Consumo	Determina los consumos en el proceso de conformado de la pieza. Este indicador contiene indicadores de nivel inferior por cada fuente energética (W, l/h, etc.)	PR	Cuantitativo	#	P.Con	#
Proceso.Logística	Determina los movimientos de material tanto internamente como externamente Este indicador contiene indicadores de nivel inferior.	CV	Cuantitativo	#	P.L	#
Proceso.Emisiones	Determina las emisiones de sólidos, líquidos y gases que se producen en el proceso. Este indicador contiene indicadores de nivel inferior y agrupa distintas perspectivas.	PR	Cuantitativo	#	P:E	#

Tabla 3.17. Indicadores de sostenibilidad para la fase de Fabricación. Fuente: (elaboración propia).

La fase de Uso de producto conlleva unos indicadores definidos en la Tabla 3.18. Los indicadores de esta fase no se desarrollarán con detalle pues quedan fuera del alcance inicial de esta tesis.

USO						
Nombre	Descripción / Definición	Nivel	Tipo	Unidad	Expresión	Referencias
Material						
Material.Fungibles	Identifica los materiales o componentes utilizados por el producto durante su fase de utilización que es imprescindible reponer para su correcto funcionamiento	OP	Cualitativo	texto	M.Fu	Base Datos
Producto						
Producto.Consumo	Indica los consumos de diversas fuentes de energía que utiliza el producto para su correcto funcionamiento (agua, electricidad, gas, etc..)	OP	Cuantitativo	#	P.C	Normas #
Producto.Mantenimiento	Determina las acciones de mantenimiento que se deben acometer durante la fase principalmente las programadas, realizando una estimación de las no programadas.	OP	Cualitativo	texto	P.M	Guías #
Proceso						
Proceso.Recambios	Determina los órdenes de fabricación que deben lanzarse para mantener el stock legalmente establecido del producto durante la fase de uso y tras el fin de producción	OP	Cualitativo	texto	P.Rec	Guías #

Tabla 3.18. Indicadores de sostenibilidad para la fase de Uso. Fuente: (elaboración propia).

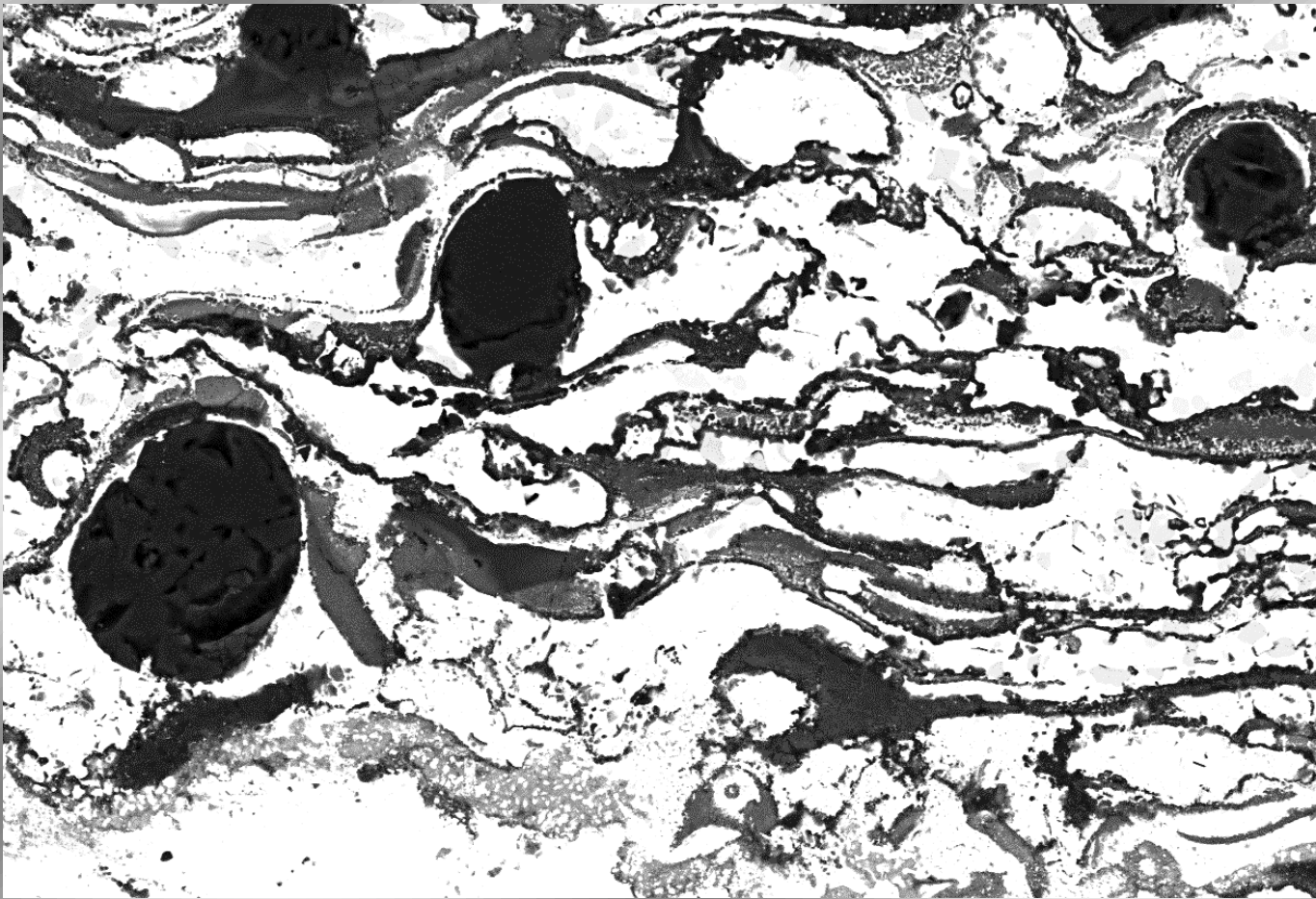
Finalmente, se caracterizan los indicadores para la fase de Renovación del producto en la Tabla 3.19. Al igual que en la fase de Uso los indicadores no se desarrollarán con detalle pues quedan fuera del alcance inicial de la esta tesis.

RENOVACIÓN						
Nombre	Descripción / Definición	Nivel	Tipo	Unidad	Expresión	Referencias
Material						
Material.Reciclado	Identifica la cantidad de material que puede ser reciclado por cada uno de las piezas/componentes utilizados en el producto	CV	Cualitativo	texto	M.F	Guías Normas #
Producto						
Producto.Reducir	Identifica las piezas/componentes que se pueden eliminar sin perjudicar el correcto funcionamiento del producto	CV	Cualitativo	texto	P.Red	Guías #
Producto.Reutilizar	Identifica las piezas/componentes que se pueden reutilizar como componentes de otro nuevo producto	CV	Cualitativo	texto	P.Reu	Guías #
Producto.Reciclar	Identifica las piezas/componentes que se pueden reciclar e incluir como parte del material base como recambios sin perjudicar el correcto funcionamiento del producto	CV	Cualitativo	texto	P.Rec	Guías #
Producto.Rediseñar	Identifica las piezas/componentes susceptibles de rediseñarse para minimizar el impacto ambiental del conjunto	CV	Cualitativo	texto	P.Reñ	Guías #
Producto.Recuperar	Identifica las piezas/componentes que se pueden recuperar como recambios sin perjudicar el correcto funcionamiento del producto	CV	Cualitativo	texto	P.Rep	Guías #
Producto.Refabricar	Identifica las piezas/componentes que se pueden volver a pasar por un proceso de fabricación e incorporarse en un nuevo producto	CV	Cualitativo	texto	P.Ref	Guías #
Proceso						
Proceso.remanufactura	Determina la capacidad del proceso de fabricación a conformar materiales provenientes de un producto en fase de fin de vida	OP	Cualitativo	texto	P.RMfg	Guías #

Tabla 3.19. Indicadores de sostenibilidad para la fase de Renovación. Fuente: (elaboración propia).

Con esta propuesta de modelo e indicadores de sostenibilidad se formalizará finalmente en el próximo capítulo los indicadores concretos para el proceso de proyección térmica y se indicarán más detalles del ámbito (social, económico o tecnológico) y los procedimientos de medición.

Capítulo 4. RESULTADOS



Capítulo 4

RESULTADOS

4. 1. EVOLUCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS A ALTA TEMPERATURA

Durante la exposición de los recubrimientos a elevadas temperaturas y ambiente oxidante en condiciones de servicio, pueden tener lugar diversos fenómenos como: cambios de fases de los recubrimientos, procesos de sinterización, aparición de grietas asociadas a tensiones térmicas residuales, etc. Además, en casos extremos, hay que tener en cuenta que puede tener lugar el fenómeno de delaminación y, en caso último, el fallo de los recubrimientos.

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre los recubrimientos obtenidos en esta tesis, se han realizado ensayos isoterms mediante el analizador termogravimétrico TGA para cada muestra. Después de estos ensayos, los recubrimientos se caracterizaron mediante DRX y MEB-EDX en sección transversal. En todos los casos se ha prestado especial atención a la posible formación de grietas y la posible delaminación del recubrimiento, posteriormente. Los recubrimientos proyectados se analizaron mediante DRX para ver los posibles cambios de fase, así como mediante microscopia electrónica de barrido con microanálisis MEB-EDX para el estudio de la microestructura.

4. 2. RESULTADOS DE OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA

En este capítulo se muestra el análisis de los resultados del comportamiento de los recubrimientos sometidos a condiciones de oxidación a alta temperatura. El objetivo de los ensayos fue estudiar los cambios microestructurales y de fases en los recubrimientos cuando se trataron a altas temperaturas. Los ensayos se realizaron a 900°C durante 50 h, en un analizador termogravimétrico (TGA).

Para estudiar la oxidación a alta temperatura de los recubrimientos es necesario determinar su cinética de oxidación. Esto consiste, entre otras acciones, en controlar la difusión de los elementos reactivos a través de la capa de óxido superficial, así como del interior de los propios recubrimientos. El analizador termogravimétrico (TGA) puede realizar mediciones precisas de forma continua durante períodos largos de tiempo y, por lo tanto, permite determinar con exactitud la cinética de oxidación del material a analizar.

En esta tesis doctoral en primer lugar se ensayó el acero F-1110 y a continuación se ensayaron los recubrimientos NiCrAlY, CoNiCrAlY y CoNiCrAlYT_a, y sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al₂O₃ y ZrO₂ dispersas en la matriz MCrAlY.

La cinética de oxidación de los recubrimientos se determinó realizando un ensayo de oxidación con el termogravímetro (TGA) para cada muestra. En cada experimento se calculó la constante de velocidad de oxidación K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$] (K. A. Habib, Saura, Ferrer, Damra, & Cervera, 2011), (K. A. Habib, Damra, Carpio, Cervera, & Saura, 2012), según la *Ecuación 4.1* (Monceau & Pieraggi, 1998), obtenida a partir de los estudios de Tamann (Tammann & Anorg, 1920) y Pilling y Bedworth (Pilling & Bedworth, 1923).

$$\left(\frac{\Delta W}{S}\right)^2 = k_p \cdot t \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde ΔW es la ganancia en masa y S es el área superficial de la muestra recubierta. Además, se ha representado gráficamente en cada caso la ganancia en masa por unidad de superficie ($\Delta W/S$) en función del tiempo (t), durante un periodo de 50 horas a 900 °C de temperatura.

Los resultados obtenidos en los ensayos se presentan en tres apartados: recubrimientos NiCrAlY, CoNiCrAlY y CoNiCrAlYT_a. Cada uno de ellos con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al₂O₃ y ZrO₂ dispersas en la matriz MCrAlY, siguiendo el desarrollo experimental planificado. En todos los casos, se han analizado los resultados obtenidos en la difracción de rayos X (DRX) y en la microscopía electrónica (MEB), determinando correspondientemente las fases cristalinas que se han formado en la superficie y la distribución de las fases presentes en cada recubrimiento, basándose en la espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX) y los mapas de rayos X de los elementos (mapping). Finalmente, se ha realizado una comparativa entre todos los resultados obtenidos. Aquellos recubrimientos con mayor resistencia a la oxidación a alta temperatura se han ensayado en una planta de biomasa, definiendo unos indicadores de sostenibilidad en el proceso de proyección térmica.

4. 3. ACERO F-1110

4.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El acero F-1110, laminado en frío de 1,5 mm de espesor, se ha utilizado en esta tesis doctoral como material base o sustrato. Este material ha sido ensayado isotérmicamente en el analizador termogravimétrico (TGA). La cinética de la oxidación a 900 °C que se muestra en la Figura 4.1 representa una rápida ganancia en masa respecto al tiempo de exposición.

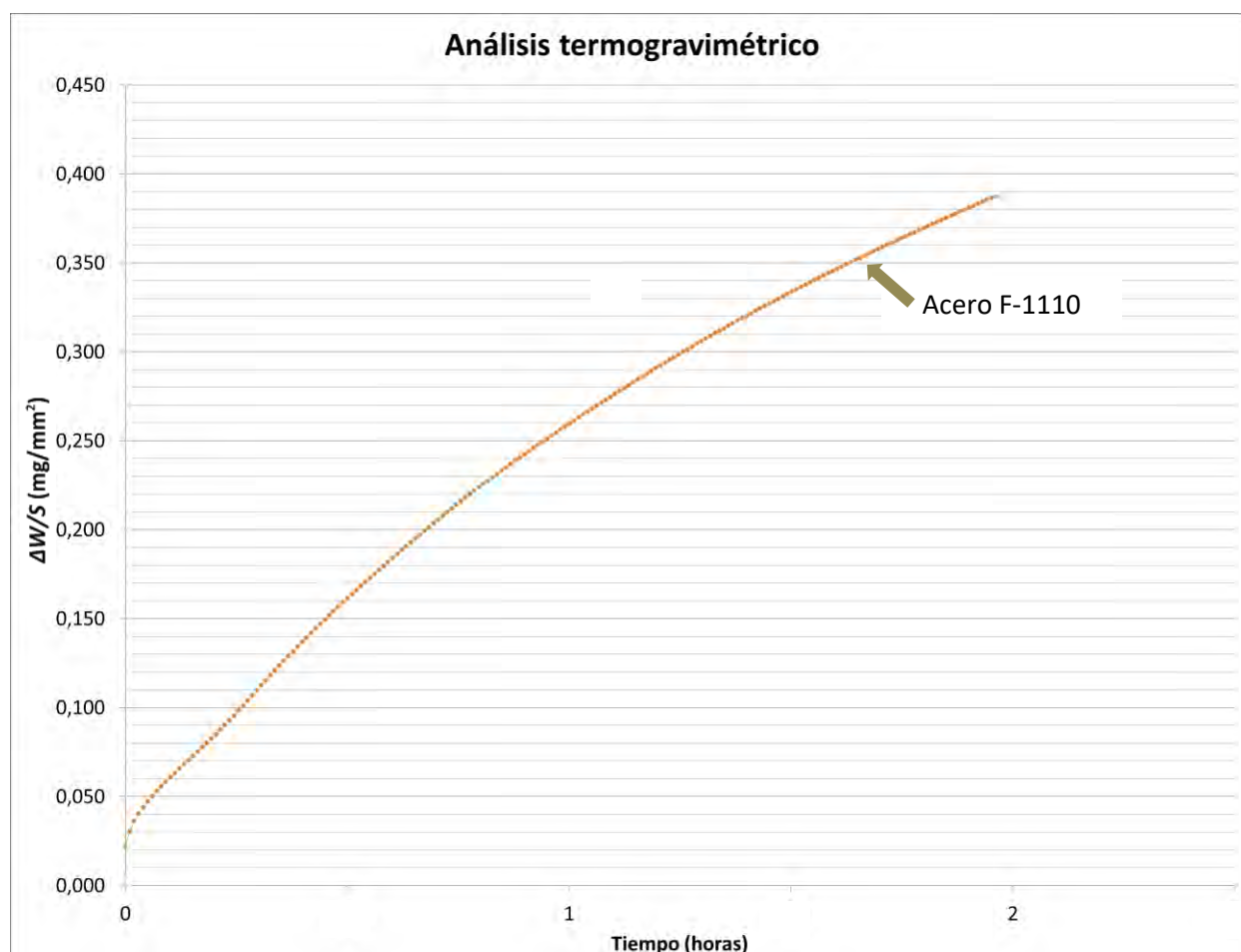


Figura 4.1. Cinética de la oxidación a 900 °C de la muestra de acero F-1110.

La muestra de acero F-1110 experimentó una ganancia de 200 mg de masa en un periodo de tiempo de 1 hora y 57 minutos. Las fuerzas electromagnéticas que tienen lugar en la microbalanza del TGA, al alcanzar ese momento, se descompensaron totalmente y el ensayo quedó interrumpido de forma automática.

Este acero presentó una baja resistencia a oxidación a 900 °C debido a su rápida ganancia en masa respecto al tiempo de exposición. Por tanto, en los ensayos posteriores, este material se protegió con diferentes recubrimientos aplicados mediante el proceso de proyección térmica con oxyfuel.

4. 4. RECUBRIMIENTOS NiCrAlY

En este apartado se presenta el análisis de los resultados de oxidación a 900 °C de temperatura de los recubrimientos de NiCrAlY y sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al_2O_3 y ZrO_2 , dispersas en su matriz.

4.4.1. RECUBRIMIENTO NiCrAlY

4.4.1.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La cinética de la oxidación a alta temperatura del recubrimiento comercial Ni-22Cr-10Al-1Y, descrito en el capítulo 2 se analiza en este apartado. La Figura 4.2 muestra la curva resultante del ensayo del recubrimiento en el analizador termogravimétrico (TGA) a 900 °C durante 50 horas.

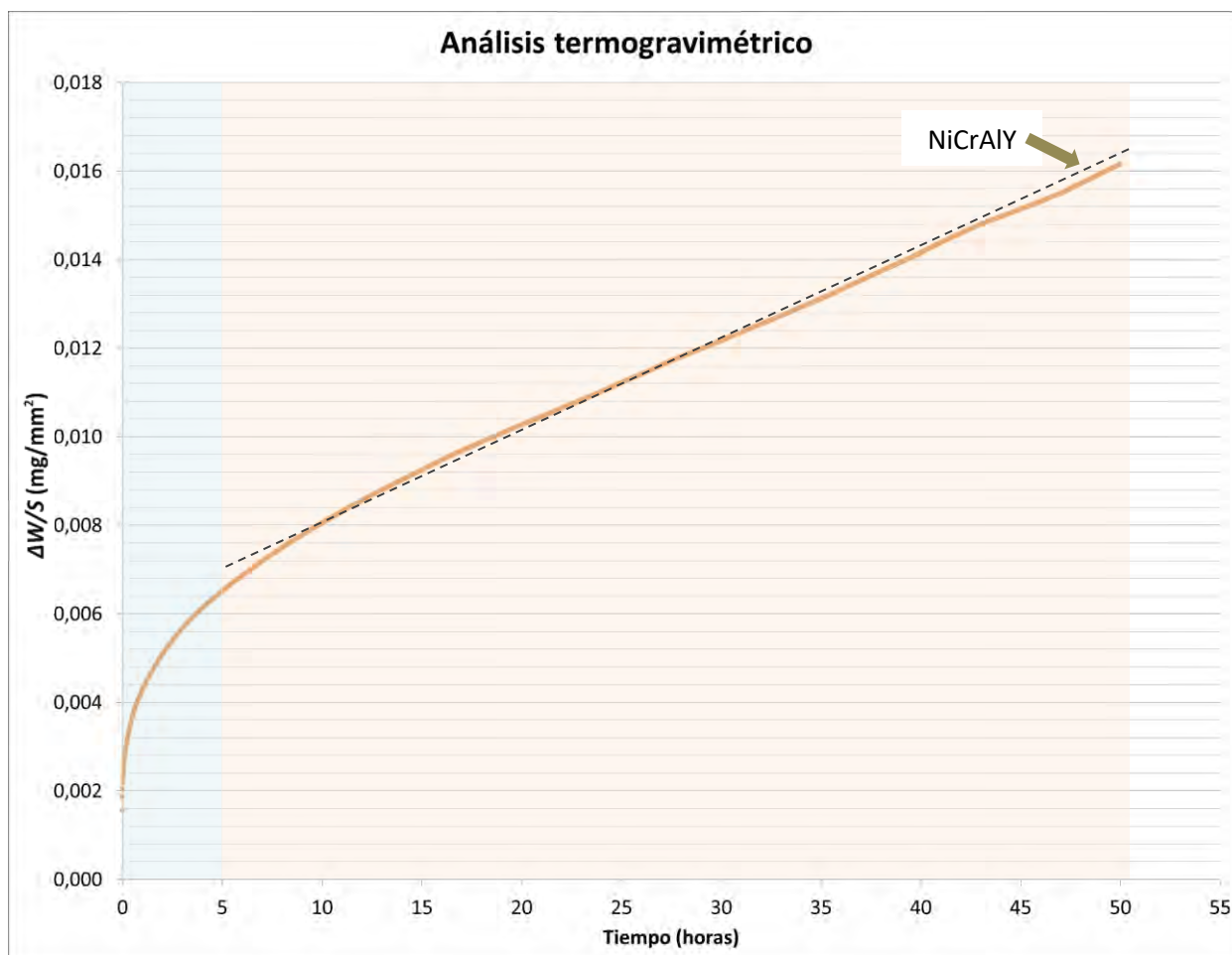


Figura 4.2. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento NiCrAlY proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

Dos zonas o etapas pueden distinguirse en la curva de la Figura 4.2: la **zona de transición** donde se forman los óxidos, comprendida aproximadamente en el periodo de 0 a 5 horas, y la **zona estable**, comprendida aproximadamente en el periodo de 5 a 50 horas, donde se refleja la capacidad de estos óxidos formados en la etapa anterior para proteger la muestra (Lai, 2007). A 900 °C, la cinética de oxidación generalmente obedece a una ley parabólica (K_p), pero después de 5 horas de tiempo de exposición, se produce una segunda etapa, donde el comportamiento se vuelve aproximadamente lineal (K_l) y exhibe una tasa de oxidación más baja.

La constante de oxidación K_p , calculada en base a un ajuste parabólico intenta representar la curva en todo su conjunto. Además, de acuerdo con Xu et al (Xu, Ma, Shi, & Woo, 2004), la constante K_p también puede calcularse a partir de la pendiente de una recta de regresión lineal donde se haya representado $(\Delta W/S)^2$ en función del tiempo (t).

En la mayoría de los casos, el sistema de evaluación de los recubrimientos suele ser de tipo parabólico o logarítmico. Sin embargo, en esta tesis, la segunda etapa (la zona estable) se considera de especial importancia para definir el comportamiento a la oxidación a altas temperaturas. El hecho de evaluar el recubrimiento en la zona estable ya se realizó previamente en el trabajo de Cervera González (Cervera González, 2011), lo cual representa una mejor aproximación al comportamiento real que permite conocer la respuesta del material frente a largos periodos de tiempo.

La constante de oxidación K_l , calculada en base a un ajuste lineal, intenta representar la curva a partir del momento que se ha formado la capa inicial de óxidos protectores y su comportamiento es estable. El tiempo de estabilización para todos los recubrimientos se ha considerado a partir de las 5 horas, contadas a partir del inicio del ensayo.

A partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento NiCrAlY se ha realizado ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal. Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la Tabla 4.1.

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
NiCrAlY	$1,45 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-8}$

Tabla 4.1. Valores de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento NiCrAlY.

4.4.1.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial del recubrimiento NiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se representa en la Figura 4.3. Analizando este difractograma se determinan las fases que se forman en la superficie del recubrimiento.

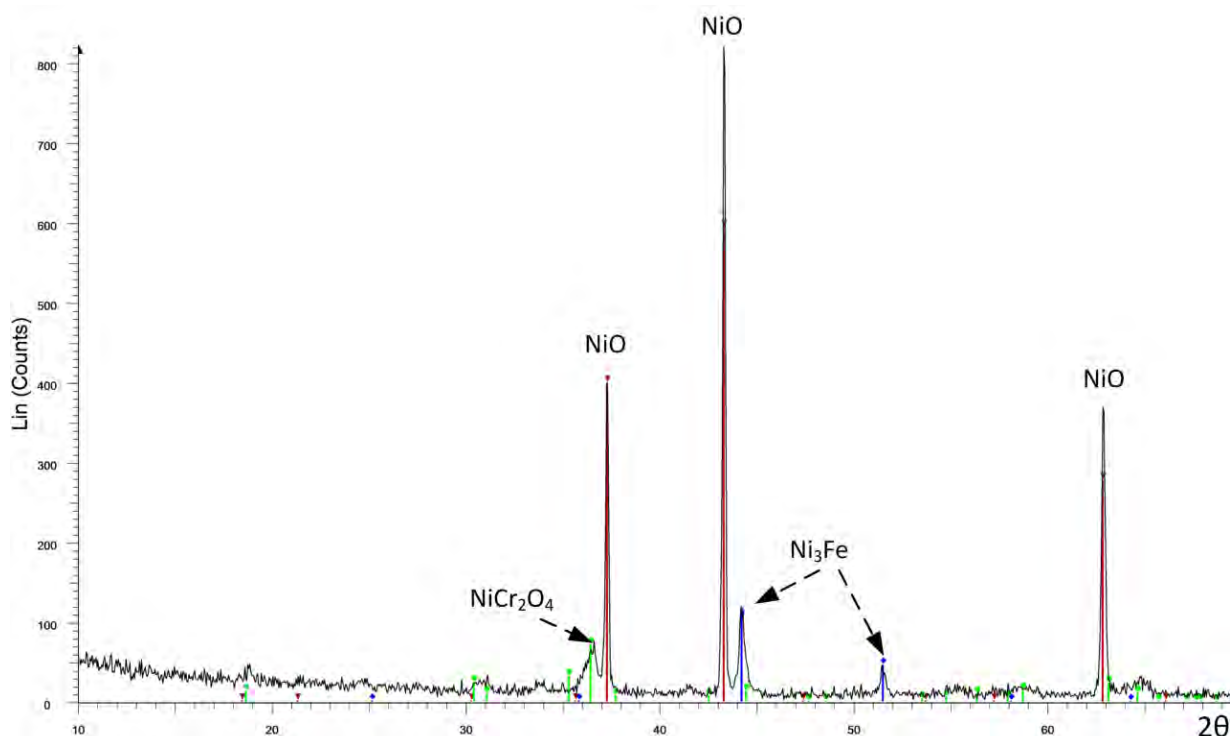
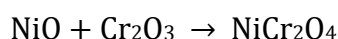


Figura 4.3 Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento NiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

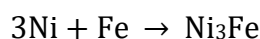
De acuerdo con los resultados de difracción de rayos-X, los productos de oxidación presentes en los recubrimientos comerciales de NiCrAlY son: óxido de níquel (NiO), nicromita tipo espinela (NiCr₂O₄) y awaruita (Ni₃Fe). En el recubrimiento NiCrAlY, después de largos tiempos de oxidación se forma la espinela NiCr₂O₄, su presencia en la parte exterior de la capa de óxidos se debe al impedimento de la segregación de los iones Ni por el óxido Cr según la Ecuación 4.2.



Ecuación 4.2

La NiCr₂O₄ debido a la gran cantidad de defectos que presenta, permite en mayor medida la difusión del oxígeno.

En el espectro de difracción de rayos X hay picos que corresponden a la formación de fase estable de Ni₃Fe debido a una descomposición espinoidal. La presencia de Ni₃Fe indica que los iones del Fe se han difundido desde el material base a través de todo el recubrimiento. El Fe metálico reacciona con el Ni metálico para formar Ni₃Fe según la Ecuación 4.3.



Ecuación 4.3

La Al_2O_3 y NiCr_2O_4 se comportan como óxidos estables en los rangos de temperatura de servicio, mientras que el NiO presenta una menor estabilidad, en las mismas condiciones. A modo de resumen, las diferentes fases cristalinas que se han detectado se muestran en la Tabla 4.2.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruita (Ni_3Fe)	Nicromita (NiCr_2O_4)	Alúmina (Al_2O_3)	Níquel Zirconio (ZrNi_2)	Hierro Níquel (FeNi_3)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO_4)
NiCrAlY	✓	✓	✓				

Tabla 4.2. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento NiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.4.1.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROANÁLISIS

4.4.1.3.a. Estudio micrográfico de las fases

Con el fin de analizar la morfología de todas las muestras, después de la oxidación isotérmica, se han realizado micrografías MEB de cortes transversales de las mismas. Los análisis EDX se llevaron a cabo para determinar la composición química de las diferentes fases. Los resultados de los análisis EDX correspondientes se muestran en las tablas de las figuras, especificando los porcentajes en masa de cada elemento presente (%masa).

El análisis de la sección transversal del recubrimiento NiCrAlY se realiza a partir de las micrografías de la Figura 4.4 y Figura 4.5, donde se distinguen básicamente tres zonas:

- La zona de interfase sustrato/recubrimiento.
- La zona entre el metal base y la capa más externa del recubrimiento.
- La zona más externa y superficial del recubrimiento.

La zona de interfase sustrato/recubrimiento se muestra en la Figura 4.4b donde se evidencia la existencia de fases metálicas compuestas por Fe-Ni-Cr (punto 3, gris muy claro), óxidos de Ni-Cr-Al-Fe (puntos 5 y 6, gris claro) y óxidos de Cr-Al-Ni (puntos 1 y 2, gris oscuro). La difusión del hierro desde el sustrato hacia el interior del recubrimiento se evidencia por la existencia de estas fases que contienen Fe en porcentaje en masa variable según la distancia desde el material base.

La difusión del oxígeno, desde el exterior hacia el interior de la muestra, se evidencia por la existencia de óxidos de Ni-Cr-Al que se distribuyen desde la parte más externa de la muestra hasta la zona interfase sustrato/recubrimiento. La presencia de óxidos de Ni-Cr-Al-Fe (puntos 5 y 6, gris claro) anexos a la superficie del al material base, indica que el oxígeno ha podido penetrar el recubrimiento en su totalidad y ha provocado una oxidación inicial del material base.

En la zona más externa del recubrimiento, según la micrografía de la Figura 4.4c, se muestra la formación de óxido de níquel NiO (punto 5 de la Figura 4.4c, gris claro) y de óxidos de Cr-Ni-Al en diferentes proporciones de sus elementos (puntos 3 y 4 de la Figura 4.4c, gris medio). Estos óxidos no forman una capa continua en la zona más superficial. La presencia de óxidos de Cr-Ni-Al se corrobora con la identificación mediante DRX de nicromita tipo espinela (NiCr_2O_4) en la capa más superficial del recubrimiento, tal como se indica en la Figura 4.3. En la parte inferior se forman óxidos de Al-Ni-Cr-Y (puntos 1 y 2 de la Figura 4.4c, gris medio).

La Figura 4.5a representa la micrografía de una zona situada entre el metal base y la capa más externa del recubrimiento, donde se muestra la formación de óxido de níquel (punto 2 de la Figura 4.5a, gris medio), óxidos de Ni-Cr-Al-Y (puntos 3, 4 y 8 de la Figura 4.5a, gris oscuro) y óxidos de Ni-Cr-Al-Y (puntos 9 y 10 de la Figura 4.5a, gris oscuro). Se distingue además fases metálicas de Ni-Cr, algunas con alto porcentaje en masa de Ni (punto 1 de la Figura 4.5a, gris muy claro) y otras con alto porcentaje en masa de Cr (punto 5, gris medio).

Las fases metálicas de Ni-Cr a su vez están rodeadas de Al_2O_3 (puntos 6 y 7 de la Figura 4.5a, gris muy oscuro), tal y como se puede corroborar en los mapas de rayos X de los elementos de la Figura 4.6. La Al_2O_3 formada alrededor de las fases metálicas de Ni-Cr dificulta la oxidación de las mismas.

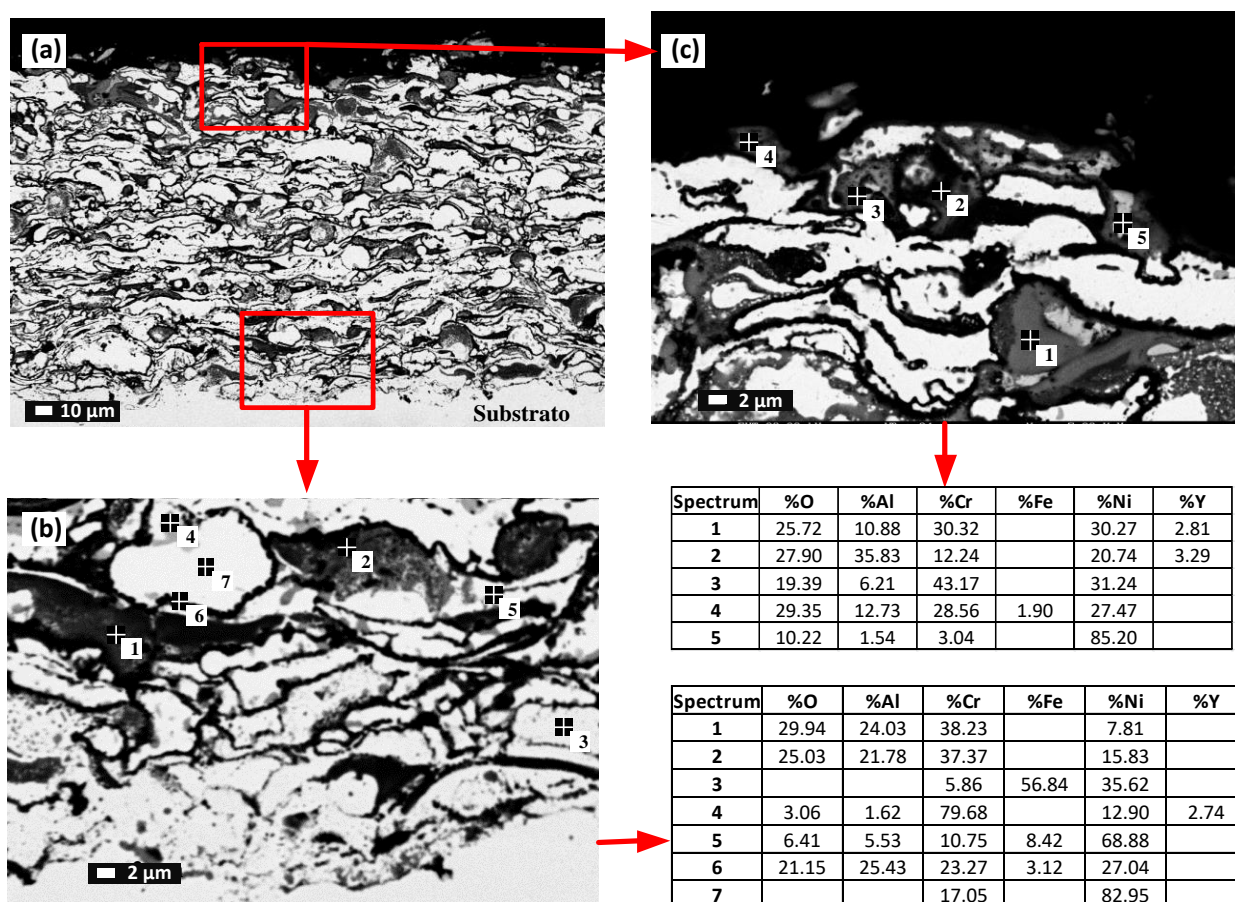


Figura 4.4. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento NiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

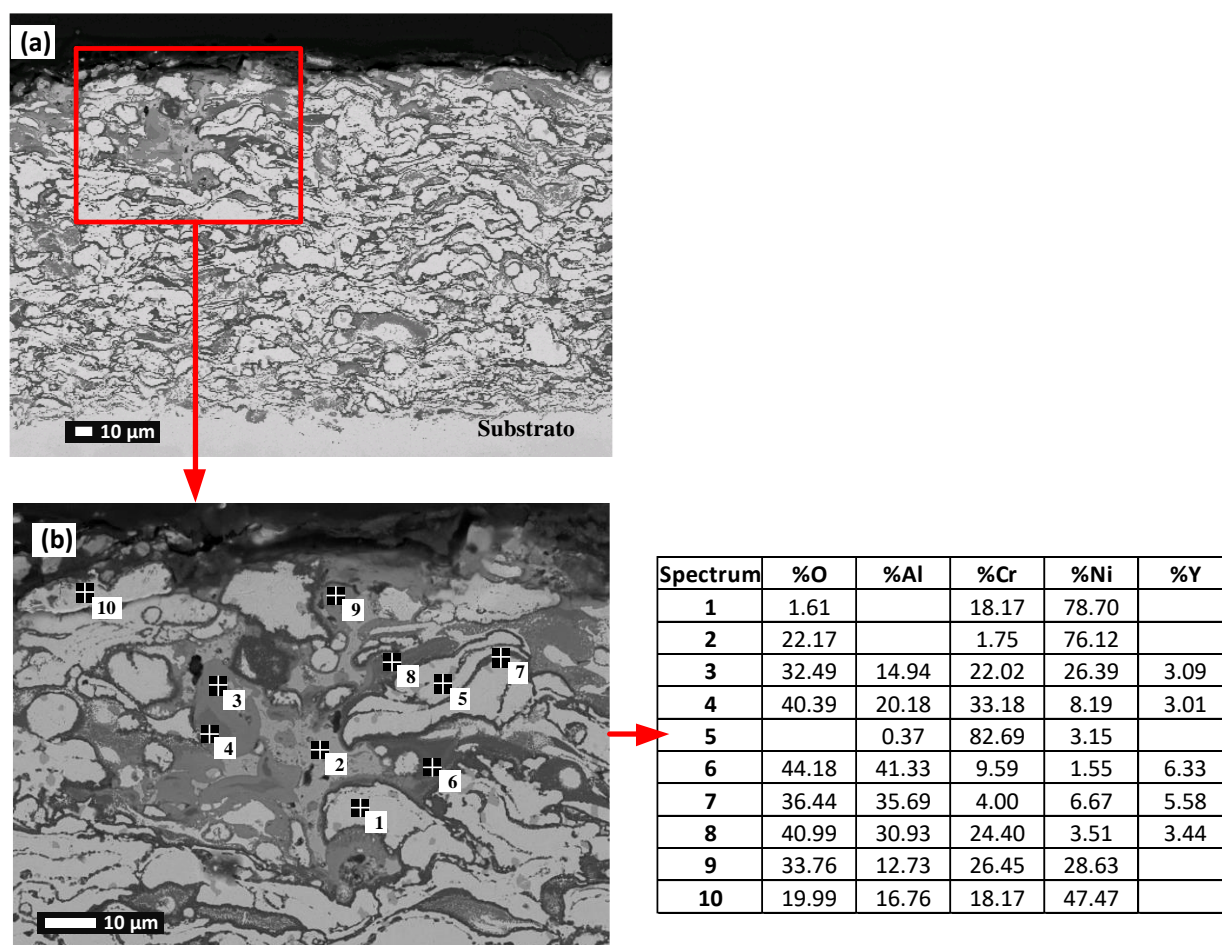


Figura 4.5. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento NiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.4.1.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

La Figura 4.6 y la Figura 4.7 representan la micrografía de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY, donde se muestra la distribución de los distintos elementos a lo largo del recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas. Así, se observa la formación de una red rica en aluminio (Figura 4.6b) y oxígeno (Figura 4.6e), lo cual sugiere que se ha producido la formación de Al_2O_3 , la cual rodea parcialmente esas fases metálicas Ni-Cr, protegiéndolas de la oxidación.

La formación de Al_2O_3 alrededor de las fases metálicas de Ni-Cr se produce por la oxidación del Al que forma parte de la composición del recubrimiento, el cual migra hacia el borde de grano y reacciona con el oxígeno formando Al_2O_3 . Dado que el oxígeno encuentra caminos preferentes para su difusión, es en el borde de grano donde el oxígeno reacciona con Al.

El Fe se difunde desde el material base hacia el exterior del recubrimiento hasta alcanzar un espesor medio de aproximadamente 50 µm, tal como se observa en la Figura 4.7d del mapa de rayos X del Fe del recubrimiento NiCrAlY. Cabe destacar que en la zona de interfase sustrato/recubrimiento no se detecta la presencia de formación de ninguna capa de Cr_2O_3 , ya que el Cr está disperso por el recubrimiento (Figura 4.7f).

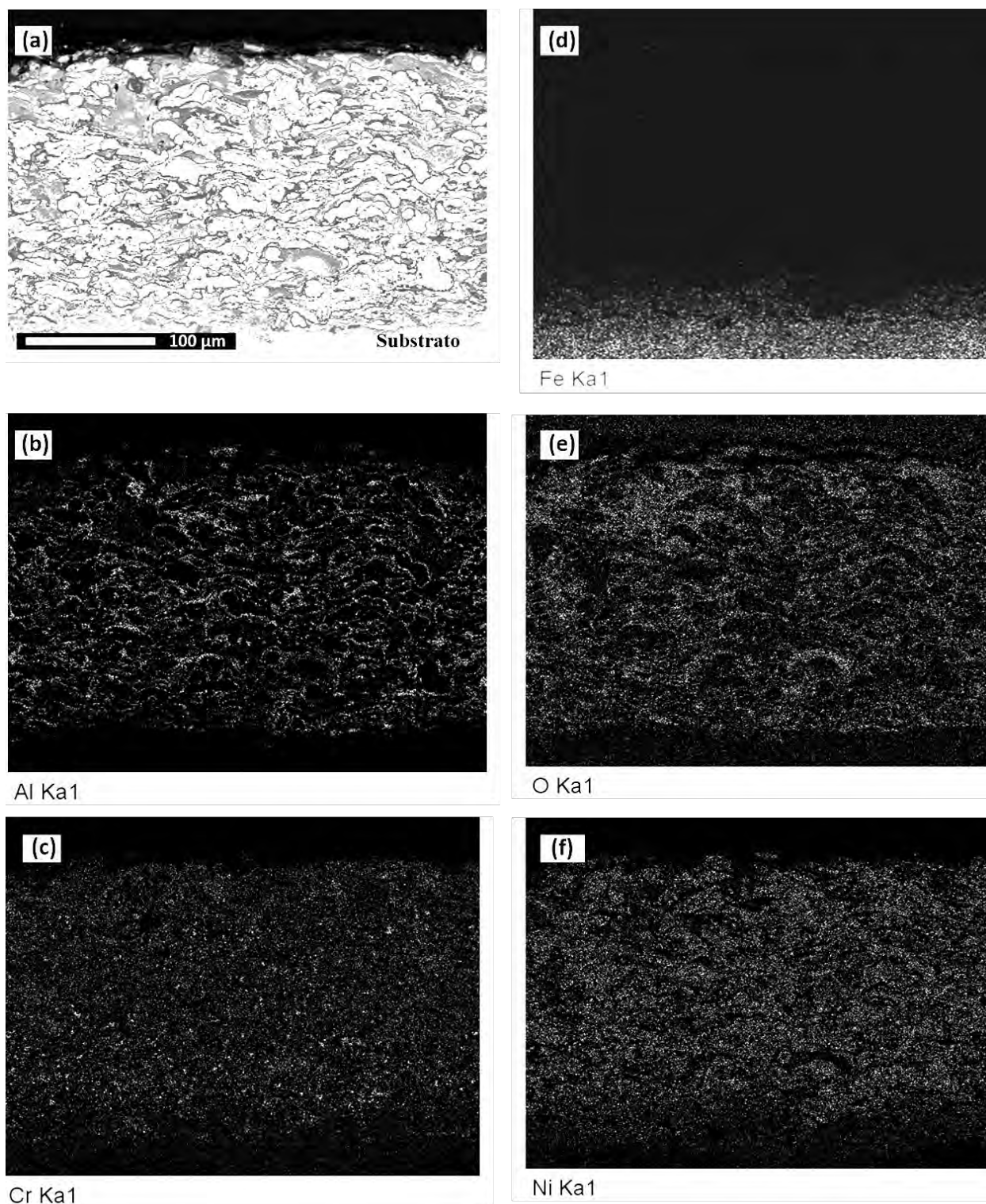


Figura 4.6. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

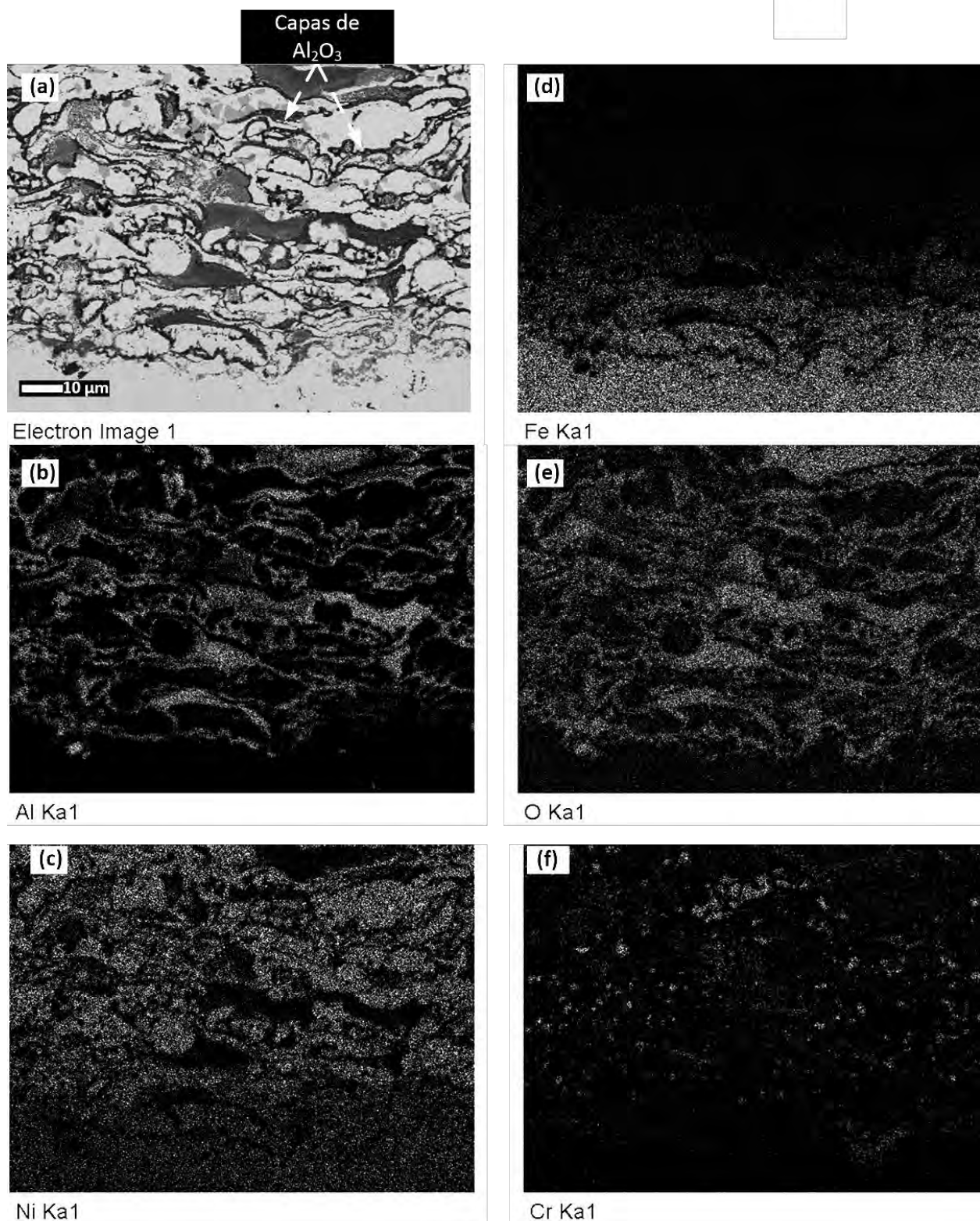


Figura 4.7. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.4.2. RECUBRIMIENTO 60% NiCrAlY + 40% Al₂O₃

4.4.2.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La cinética de la oxidación del recubrimiento comercial Ni-22Cr-10Al-1Y con un 40% en masa de refuerzo cerámico de Al₂O₃ sigue una ley parabólica, tal como se observa en la Figura 4.8. El recubrimiento fue sometido a un analizador termogravimétrico (TGA) a 900 °C durante 50 horas.

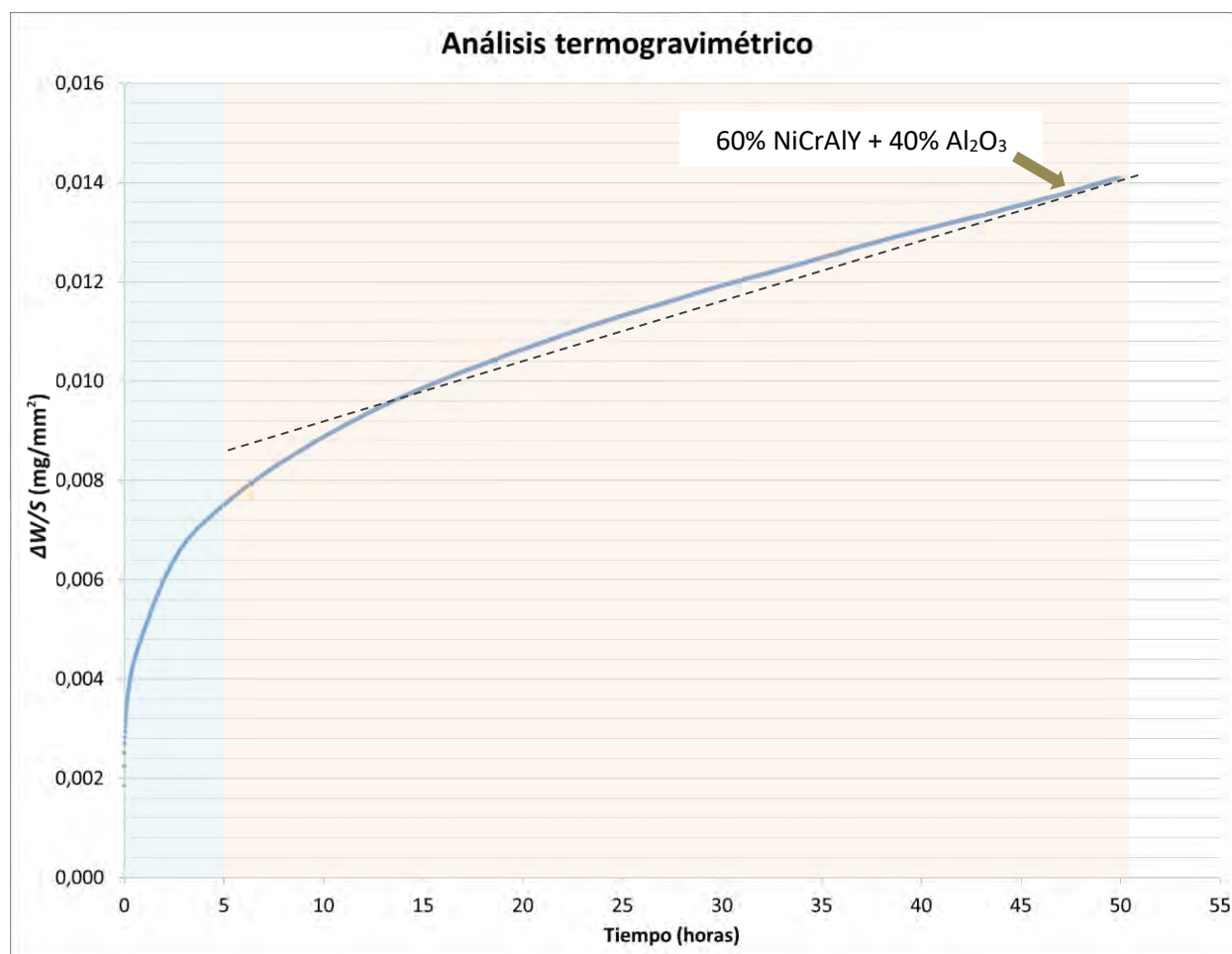


Figura 4.8. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al₂O₃ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

Dos zonas o etapas pueden distinguirse también en la curva de la Figura 4.8: la **zona de transición** donde se forman los óxidos iniciales, comprendida aproximadamente en el periodo de 0 a 5 horas y la **zona estable**, comprendida aproximadamente en el periodo de 5 a 50 horas. A partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al₂O₃ se realizaron ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal. Igual que en el apartado anterior, en el ajuste lineal se estableció un tiempo de 5 horas como el correspondiente a la estabilización de la ganancia en masa.

Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la Tabla 4.3. Estos valores son menores que los obtenidos en el caso del recubrimiento de NiCrAlY sin adiciones de Al_2O_3 .

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3	$1,34 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$

Tabla 4.3. Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 .

4.4.2.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El análisis de los patrones de difracción de rayos X permite determinar las fases que se forman en la superficie del recubrimiento. El espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se representa en la Figura 4.9.

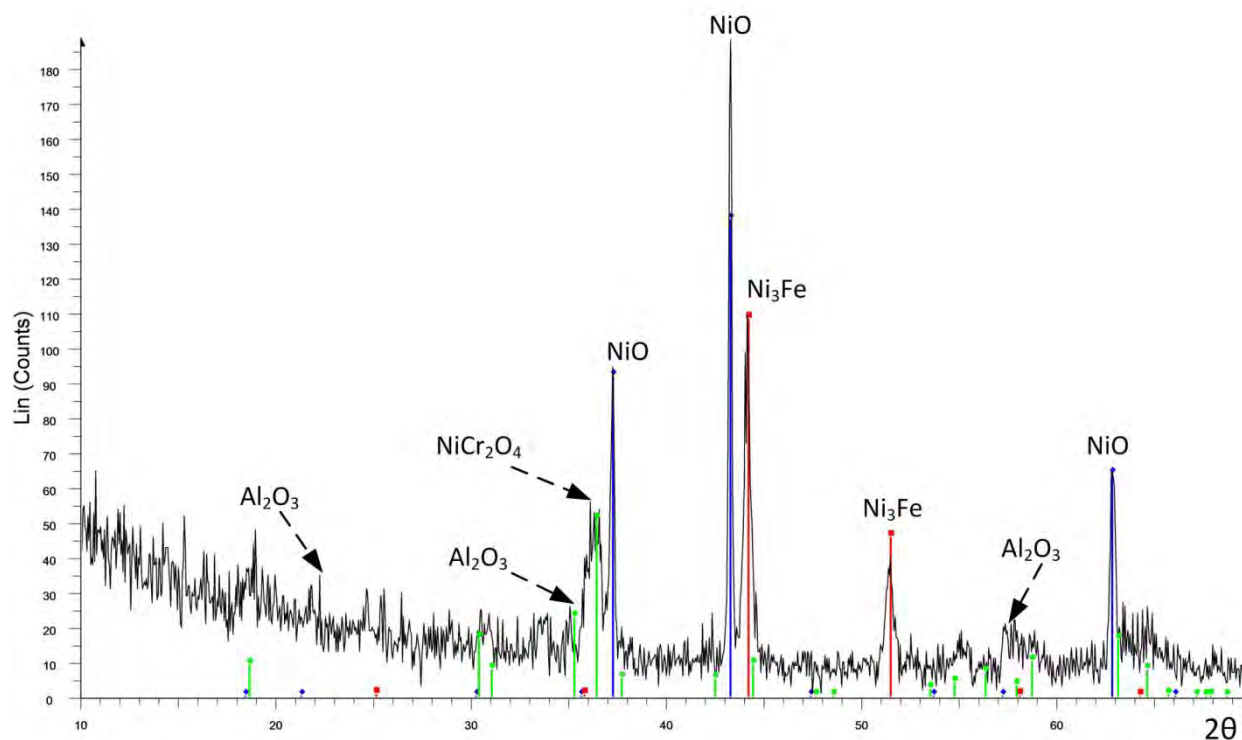


Figura 4.9. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

El espectro muestra el óxido de níquel (NiO) como formación mayoritaria en la superficie del recubrimiento, ya que mantiene los picos más fuertes. Se puede observar que la adición de 40% Al_2O_3 a la aleación del recubrimiento, provoca la aparición de picos relacionados con alúmina. Además se detecta la awaruita (Ni_3Fe), y nicromita tipo espinela (NiCr_2O_4). Las diferentes fases cristalinas se muestran de forma resumida en la Tabla 4.4.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruita (Ni_3Fe)	Nicromita (NiCr_2O_4)	Alúmina (Al_2O_3)	Níquel Zirconio (ZrNi_2)	Hierro Níquel (FeNi_3)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO_4)
60%NiCrAlY + 40% Al_2O_3	✓	✓	✓	✓			

Tabla 4.4. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.4.2.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROANÁLISIS

4.4.2.3.a. Estudio micrográfico de las fases

La sección transversal y análisis EDX del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 , después del ensayo la oxidación a 900 °C durante 50 horas se representa en la Figura 4.10. La zona comprendida entre el metal base y la capa más externa del recubrimiento se puede observar en la Figura 4.10a.

La zona de interfase sustrato/recubrimiento se muestra en la Figura 4.10b, donde se detecta que sobre la superficie del sustrato se forma una capa de óxidos de Cr-Fe-Al-Ni (punto 1 y 2 de la Figura 4.10b, gris medio) y una capa de Cr_2O_3 de espesor inferior a 6 μm , tal como se puede corroborar en la Figura 4.12f. A continuación, se forman fases metálicas de Fe-Ni (punto 7 de la Figura 4.10b, gris claro) con un espesor aproximadamente inferior a 30 μm como se constata en la Figura 4.12c y Figura 4.12d.

La Al_2O_3 (punto 2 de la Figura 4.10c, gris oscuro) rodea las fases metálicas de Ni-Cr (punto 1 de la Figura 4.10c, blanco brillante) formando una red interconectada. Esta disposición de la Al_2O_3 en forma de malla puede obstaculizar la difusión de Fe desde el sustrato metálico hacia el interior del recubrimiento, ya que retiene la formación de diferentes óxidos de Fe en la zona de interfase sustrato/recubrimiento. Tal como se muestra en la Figura 4.10b, se forman óxidos de Cr-Fe-Al-Ni en lugar de FeO solamente, este efecto reduce la ganancia de masa producida por el ataque de oxígeno en el metal base. La formación de la capa de Al_2O_3 tiene como consecuencia fundamental la protección de la oxidación del recubrimiento, en tanto que impide la difusión de elementos reactivos a su través dado su alto grado de compacidad.

La formación de Al_2O_3 puede ser debido a la difusión del aluminio hacia el borde de grano de las fases metálicas y su posterior oxidación, tal como demuestra el hecho de que no aparezca aluminio en el interior de las fases metálicas de Ni-Cr y que todas ellas se encuentren bordeadas por alúmina. La alta tasa de oxidación de Al puede producirse debido a su alta reactividad con el oxígeno. Además, la composición del recubrimiento de 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 promueve la oxidación selectiva de Al en comparación con Cr o Ni.

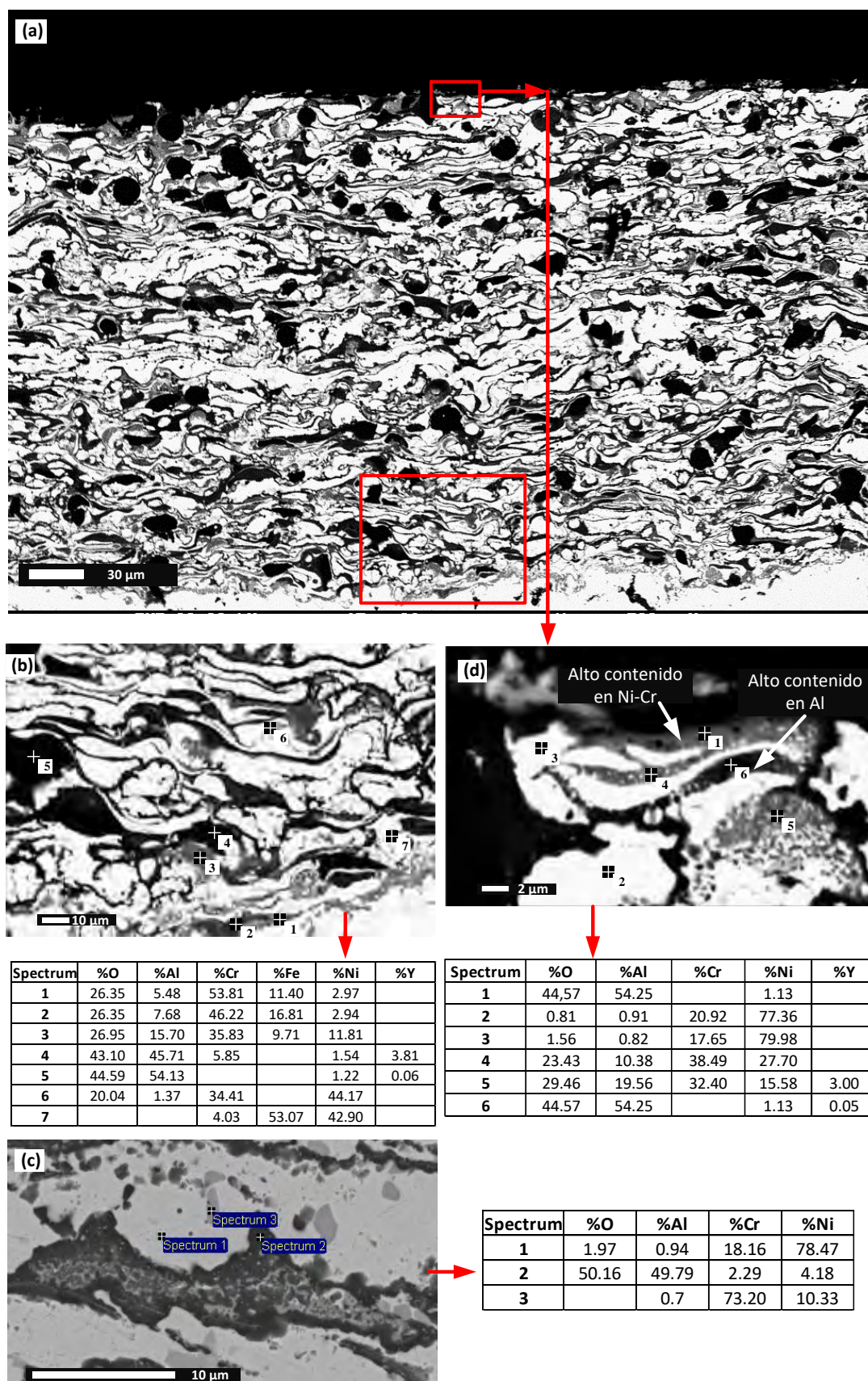


Figura 4.10. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

El coeficiente de difusión de Al ($2,8 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$) es mayor que el del Ni ($2,53 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$) y Cr ($6,9 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) como se indica por muchos autores (Badrour, Moya, Bernardini, & Moya, 1986). Por ello, el alto coeficiente de difusión de Al puede ser la razón de la formación de Al_2O_3 a lo largo del borde del grano, constituyendo una red interconectada.

La difusión de Al a lo largo de la Al_2O_3 como segunda fase dispersa en el recubrimiento es mayor que la del Ni y Cr durante el proceso oxidación (Wu et al., 2003). Por lo tanto, la presencia de Al_2O_3 como segunda fase dispersa en el recubrimiento promueve el crecimiento de Al_2O_3 a lo largo del límite de grano de las fases metálicas de Ni-Cr y dificulta la difusión de oxígeno y la formación de óxidos en el interior del recubrimiento.

La micrografía de la zona más externa del recubrimiento se representa en la Figura 4.10d, donde se observa que la capa superior de óxido presente en el recubrimiento de 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 se compone de dos películas de óxidos diferentes y superpuestas (óxido dúplex). La capa más interna está formada por Al_2O_3 (punto 6 de la Figura 4.10d, negro) cuya composición química según el análisis EDX (% en masa) es de 44.57% de O, 54.25% de Al, y 1.13% de Ni. Mientras que la capa más externa está compuesta por óxido de Cr-Ni-Al (punto 1 de la Figura 4.10d, gris medio) cuya composición química según el análisis EDX (% en masa) es de 30,33% de O, 12,15% de Al, 25,71% de Cr y 16,98% de Ni. El espesor medio de esta capa de óxido más exterior formada en la superficie del recubrimiento después de someterse a 50 h en el entorno de oxidación es de aproximadamente 1 μm .

Al comparar las dos capas de óxido dúplex, la capa exterior tiene mayor contenido de Ni-Cr, respecto a la capa interior, que tiene alto contenido en Al, lo cual favorece la formación de Al_2O_3 protectora cerca de la superficie del recubrimiento. Esta capa de Al_2O_3 propicia la formación de óxido en alto contenido en Ni-Cr en la superficie, que podría generarse durante el comienzo de la exposición a alta temperatura. La capa de Al_2O_3 que se sitúa por debajo de la capa rica óxido de Ni-Cr inicialmente formado, generalmente, se llama óxido de transición.

Formación de Cr_2O_3 y Al_2O_3

Algunas de las razones que explican la formación de Cr_2O_3 y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede ser la oxidación selectiva interna. El oxígeno reacciona con Al y Cr para formar óxidos metálicos estables debido a la alta afinidad del oxígeno con los elementos metálicos, por ejemplo, la afinidad por el oxígeno del Al es $\Delta H_f^\theta (\text{Al}_2\text{O}_3) = 1\,675.7 \text{ kJ/mol}$ y la afinidad por el oxígeno del Al es $\Delta H_f^\theta (\text{Cr}_2\text{O}_3) = 1\,139.7 \text{ kJ/mol}$ (Weast, 1987). Posiblemente, la $\alpha\text{-Cr}$ y el Cr-sólido en disolución con el $\gamma\text{-Ni}$ del recubrimiento reaccionan con el oxígeno según las siguientes reacciones:



Durante el proceso de oxidación a 900 °C, el Al consigue oxidar internamente por debajo de la subcapa que se ha formado inicialmente de Al_2O_3 debido a una mayor concentración de Al.

Esta observación está apoyada por el trabajo de Giggins y Petit (Meier & Thompson, 1991) que indica que los óxidos formados inicialmente (espinelas y Cr_2O_3) se disuelven para liberar el oxígeno que a su vez se combina con Al para formar la red interconectada de Al_2O_3 estable y de crecimiento más lento.

La desaparición de los picos de Cr_2O_3 en la difracción de rayos X y los mapas de rayos X después de la oxidación a 900 °C durante 50 h de la Figura 4.12, corroboran que la Cr_2O_3 se ha disuelto y se ha combinado junto con el aluminio. De lo anterior, se puede afirmar que el mecanismo de la oxidación de los recubrimientos de NiCrAlY se puede dividir en cuatro etapas:

- En la primera etapa, se produce un cambio de peso debido a la formación de espinela con cierta cantidad de Al_2O_3 . Esto se debe a la difusión de forma muy rápida de Al y su reacción con el Oxígeno.
- En el segundo paso se produce la disminución de la difusión de Al y el aumento de difusión hacia el interior de Oxígeno formándose Al_2O_3 con un lento crecimiento.
- En la tercera etapa hay un crecimiento de la fase de alúmina.
- El último paso se produce el crecimiento de la Al_2O_3 debido al Oxígeno disponible internamente producido por la disolución de Cr_2O_3 .

La mejora de la resistencia a la oxidación que se observó en este caso también se atribuye a la presencia de Y. La difusión de oxígeno hacia el interior del recubrimiento para formar Al_2O_3 , en forma de precipitado, también podría ser consecuencia del Y. Este elemento se encuentra en el recubrimiento para retardar la difusión de Al hacia el exterior y facilitar la difusión del oxígeno hacia el interior.

Este proceso tiene lugar mediante la modificación de la estructura electrónica de Al_2O_3 por condensación de vacantes de Al en la interfase sustrato/recubrimiento y por lo tanto dificulta la difusión catiónica (Ramanarayanan, Raghavan, & Petkovic-Luton, 1984), (Young & De Wit, 1986), (Heuer, Hovis, Smialek, & Gleeson, 2011). Además, Delaunay et al. (Delaunay, Huntz, & Lacombe, 1980) estudiaron que las tensiones en el óxido se reducen considerablemente mediante la adición de Y en el recubrimiento MCrAl y NiAl.

La adición de Al_2O_3 al recubrimiento NiCrAlY, genera condiciones óptimas para formar una capa de óxido continuo en la zona de interfase sustrato/recubrimiento con un espesor de aproximadamente 6 micras de Cr_2O_3 (Figura 4.12f). Esta capa de Cr_2O_3 dificulta la difusión del oxígeno a través de ella para alcanzar el sustrato y, por tanto, proporciona una excelente resistencia a la oxidación del acero al carbono estudiado.

La formación de Cr_2O_3 se puede atribuir al agotamiento de Al durante el proceso de oxidación, ya que a continuación, la concentración de oxígeno residual en la zona de interfase sustrato/recubrimiento aumenta gradualmente hasta alcanzar un valor suficiente de la presión parcial del oxígeno para iniciar la formación de la capa protectora de Cr_2O_3 .

4.4.2.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

La Figura 4.11 y la Figura 4.12 representan micrografías de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al₂O₃, donde se muestra la distribución de los distintos elementos a lo largo del recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

El Fe se difunde en una capa de óxidos de Ni-Fe y de fases metálicas Ni-Fe de un espesor medio aproximadamente inferior a 30 µm, desde el material base hacia el exterior del recubrimiento, según la Figura 4.12f. La adición de 40% de Al₂O₃ a la aleación comercial de NiCrAlY ha supuesto una disminución del espesor medio de difusión del Fe de aproximadamente 20 µm respecto al recubrimiento NiCrAlY, donde según la Figura 4.7d el espesor medio de difusión del Fe podía alcanzar aproximadamente hasta 50 µm de espesor.

Si comparamos la Figura 4.11d y la Figura 4.6d se puede corroborar que la difusión del Fe a través del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al₂O₃ disminuye respecto la del recubrimiento NiCrAlY. Además hay una mayor definición en la distribución de los elementos metálicos, en especial del níquel, correspondiente a las fases compuestas por fases metálicas de Ni-Cr y del aluminio que forma parte de la Al₂O₃ que las rodea.

Según la distribución del Al de la Figura 4.12b, se observa que la Al₂O₃, tanto la añadida como la generada a partir de su reacción con el oxígeno (Figura 4.12e), se ha difundido en la matriz de NiCrAlY (Wu et al., 2003). La Al₂O₃ se ha distribuido homogéneamente en los límites de grano y rodea las fases metálicas de Ni-Cr formando una red interconectada a lo largo del recubrimiento. El hecho de que el número de fases metálicas de Ni-Cr bordeadas con Al₂O₃ sea mucho mayor en el caso del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al₂O₃ se debe al propio contenido en Al del recubrimiento y al que se encuentra en la alúmina añadida como refuerzo. La alúmina protege de la oxidación a las fases metálicas de Ni-Cr, ya que supone un obstáculo para la gran tendencia a la difusión del oxígeno, cuyos átomos son de pequeño tamaño y presentan gran movilidad.

El Cr se distribuye formando una capa continua de Cr₂O₃, según el mapa de rayos X de la Figura 4.12f, la cual actúa como un primer obstáculo de la difusión del Fe. Las subcapas de α-Al₂O₃ y Cr₂O₃, tal como se puede corroborar en la Figura 4.12f, se han formado en la zona de la interfase sustrato/recubrimiento (K. a. Habib, Damra, Carpio, Cervera, & Saura, 2014).

Los mapas de rayos X de los elementos de la Figura 4.11 pueden confirmar, según la distribución del Ni, Cr y oxígeno, la existencia de espinelas de NiCr₂O₄ y NiO, tal como mostraba el análisis DRX superficial de la Figura 4.9.

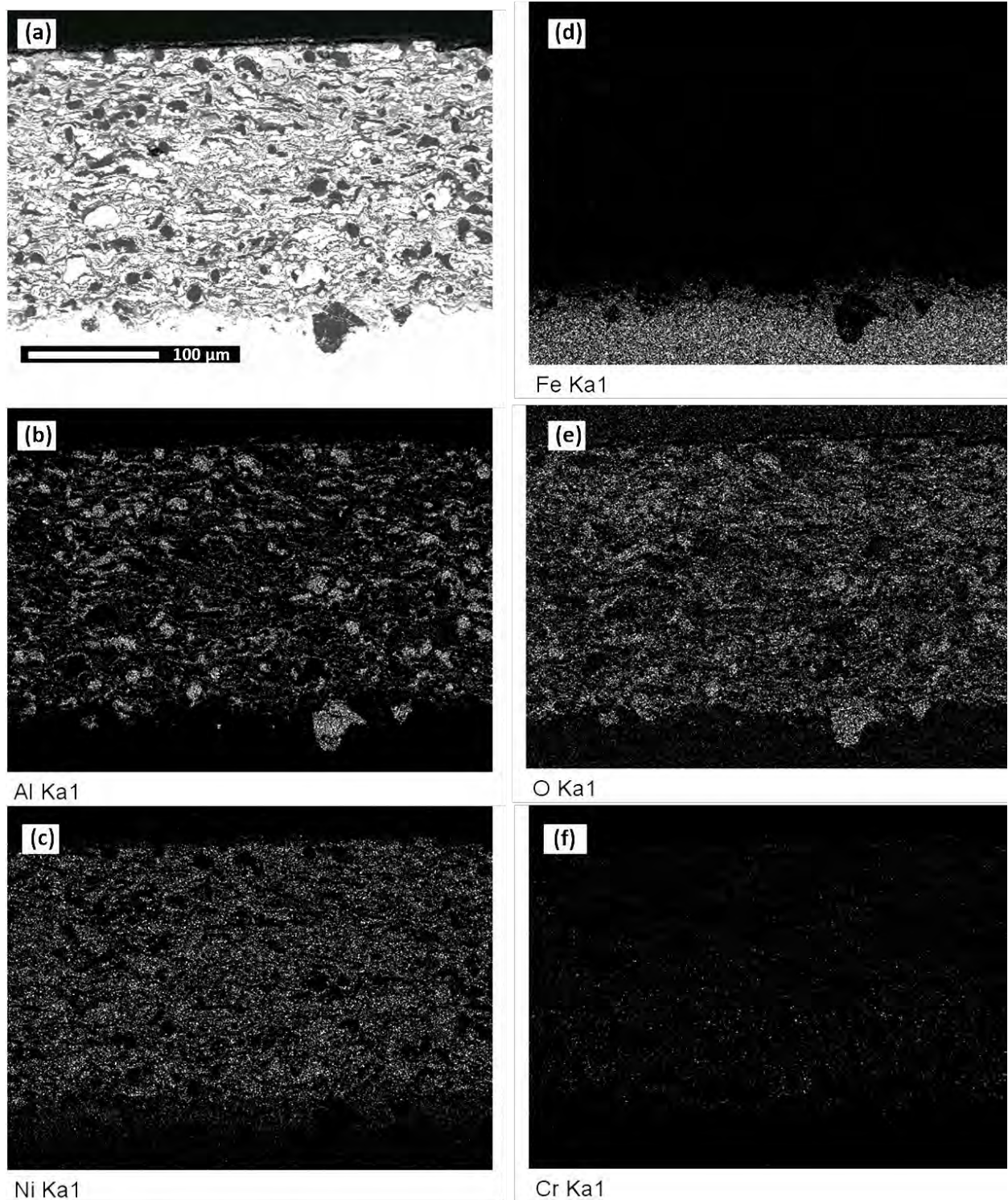


Figura 4.11. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

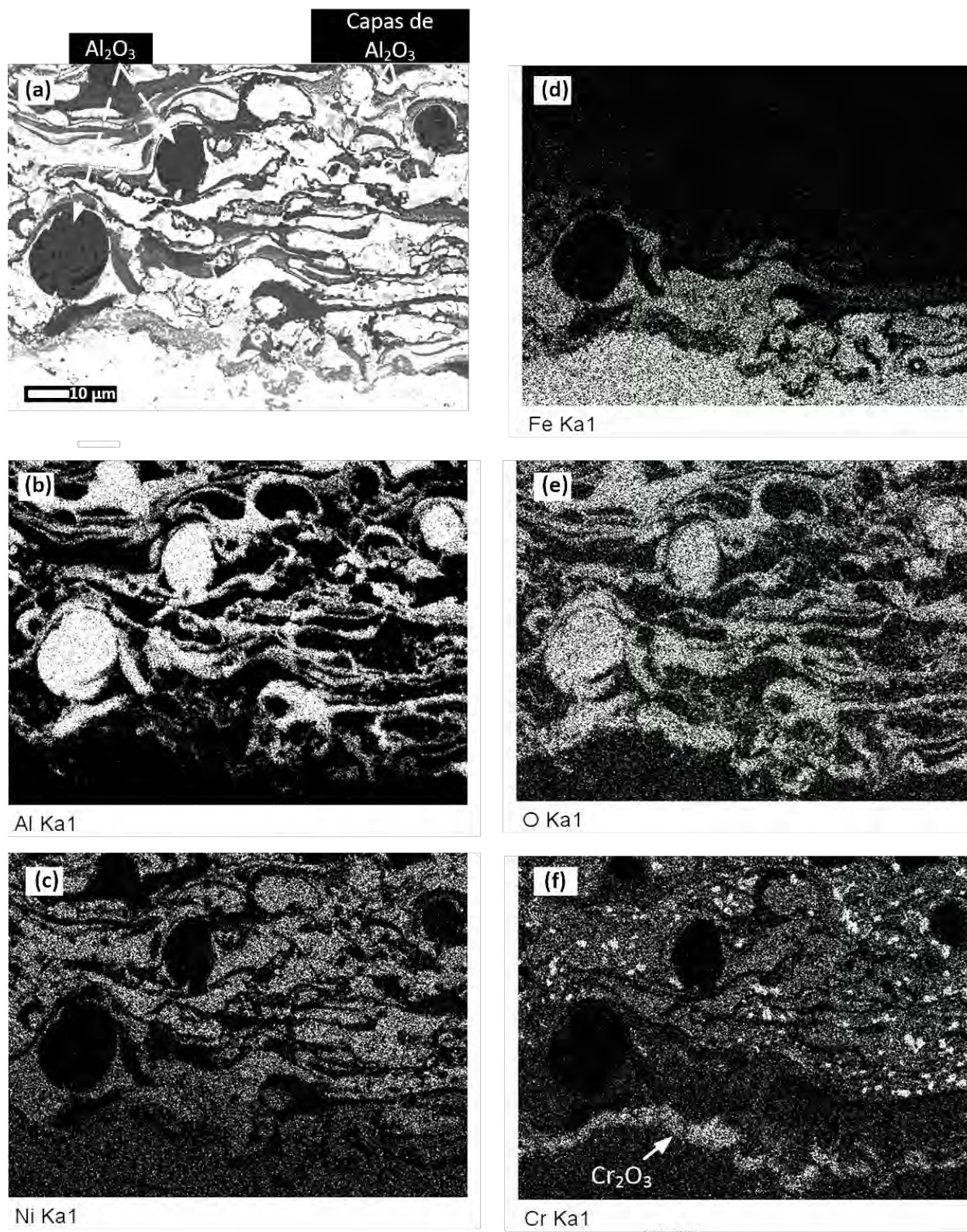


Figura 4.12. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento de 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.4.3. RECUBRIMIENTO 60% NiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂

4.4.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La Figura 4.13 muestra la curva resultante del ensayo de oxidación del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂ realizado en el analizador termogravimétrico (TGA) a 900 °C durante 50 horas. En la representación de ($\Delta W/S$) en función del tiempo (t), se pueden distinguir una zona de transición y una zona estable. Los ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal se realizaron a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura. Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se recogen en la Tabla 4.5.

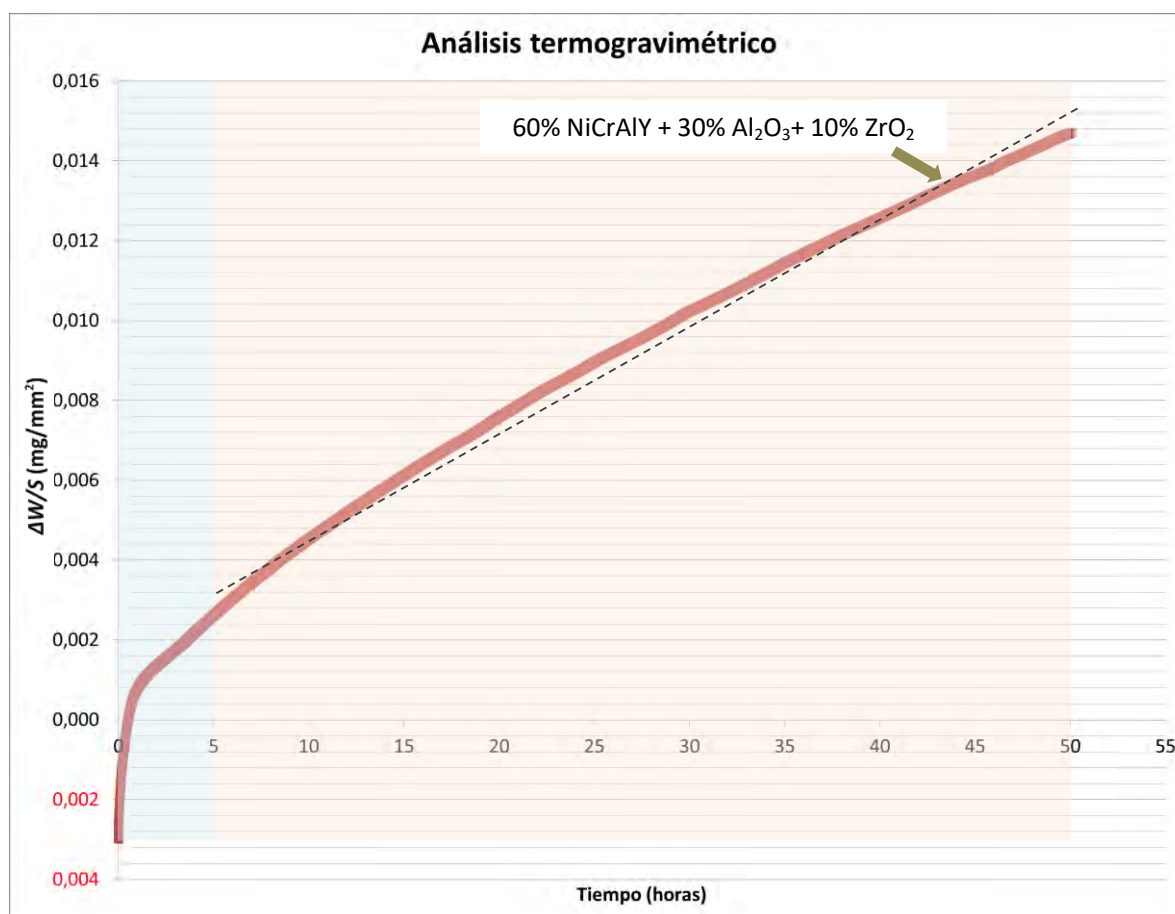


Figura 4.13. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
60% NiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂	$9,80 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-8}$

Tabla 4.5. Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂.

4.4.3.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se representa en la Figura 4.14. El análisis de este difractograma permite determinar el óxido de níquel (NiO) como formación mayoritaria en la superficie del recubrimiento. Además se detecta la awaruita (Ni₃Fe), que es una fase de hierro y el Zr se combina con el Ni formándose níquel-zirconio (ZrNi₂). Las diferentes fases cristalinas se indican de forma resumida en la Tabla 4.6.

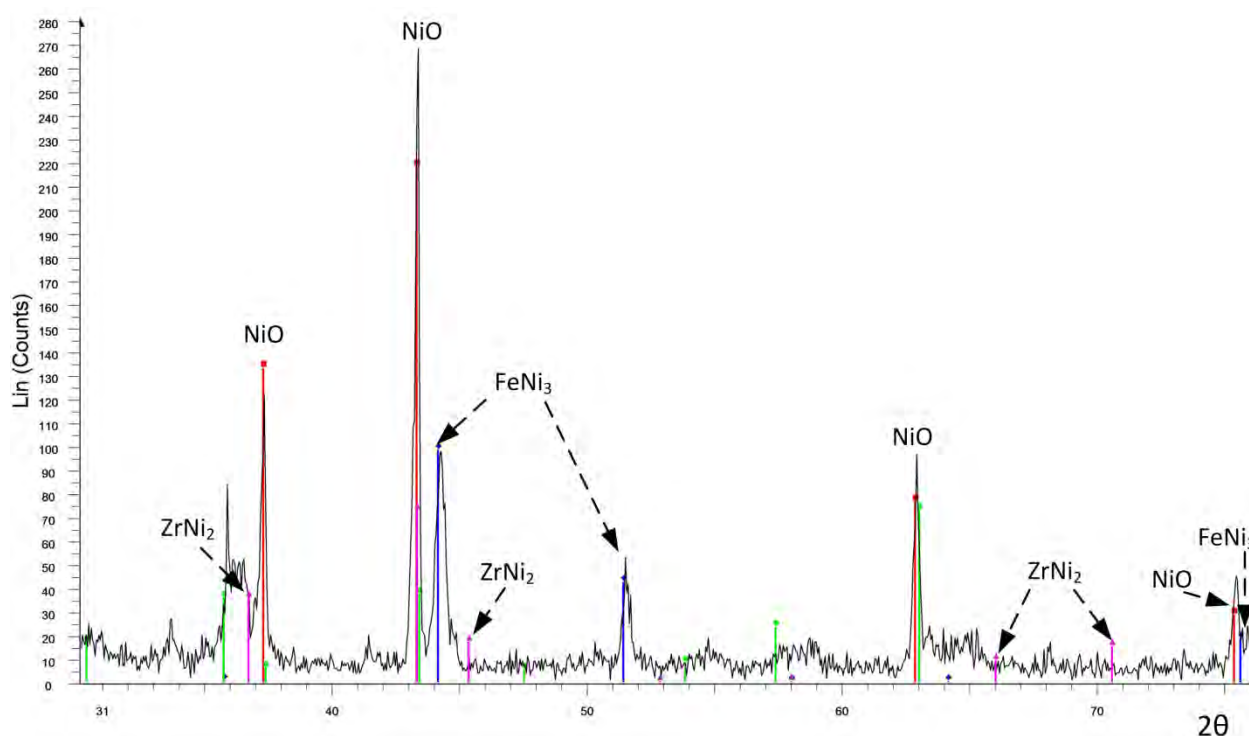


Figura 4.14. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruita (Ni ₃ Fe)	Nicromita (NiCr ₂ O ₄)	Alúmina (Al ₂ O ₃)	Níquel Zirconio (ZrNi ₂)	Hierro Níquel (FeNi ₃)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO ₄)
60%NiCrAlY+ 30%Al ₂ O ₃ +10%ZrO ₂	✓				✓	✓	

Tabla 4.6. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.4.3.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROANÁLISIS

4.4.3.3.a. Estudio micrográfico de las fases

La micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se describe en la Figura 4.15.

En la zona de interfase sustrato/recubrimiento, tal como se puede observar en la Figura 4.15b, se identifica la formación de una capa de óxido de Cr-Fe-Al (punto 1 de la Figura 4.15b, gris medio), con un contenido de 4.28% de Fe y 7.33% de Al, la cual está situada sobre la superficie del material sustrato. Posiblemente la Cr₂O₃ está presente en esta capa casi continua, como se puede observar en la Figura 4.17g. A continuación, se identifica una capa de fases metálicas de Fe-Ni (punto 4 de la Figura 4.15b, gris claro), y óxidos de Cr-Fe-Al-Ni (punto 5 de la Figura 4.15b, gris claro). La Al₂O₃ (punto 2 de la Figura 4.15b, negro) se identifica sobre la capa de Cr₂O₃.

La Figura 4.15a representa la micrografía de la zona situada entre el metal base y la capa más externa del recubrimiento, donde se muestra la existencia de óxidos de Ni-Cr-Al (punto 5 de la Figura 4.15c, gris medio). Se distingue además fases metálicas formadas por Ni-Cr (punto 6 de la Figura 4.15c, gris claro). Estas fases metálicas están rodeadas por óxidos de Al-Cr (punto 2 de la Figura 4.15c, gris oscuro), en las cuales se puede encontrar capas de Al₂O₃ (punto 2 de la Figura 4.15c, negro) que va formando una red interconectada. La Al₂O₃ añadida como refuerzo se distribuye de forma dispersa en el recubrimiento y se presenta en forma geométrica redondeada, en diferentes tamaños.

En la Figura 4.15c se analiza en detalle una fase de mayor tamaño respecto a las demás. Esta fase está formada, en su mayor medida, por ZrO₂ (punto 1 de la Figura 4.15c, gris muy claro), y óxido de Zr-Ni-Cr, con una composición de 52,05% de zirconio, 19,21% de níquel y 5,62% de cromo, en porcentaje en masa. En el interior de la fase de ZrO₂ se puede observar la presencia lo que puede ser Al₂O₃, si se tiene en cuenta la Figura 4.18b, la cual se distribuye en forma de red ramificada. Alrededor de ZrO₂ se detectan fases metálicas compuestas de Ni-Cr (punto 6 de la Figura 4.15c, gris muy claro) y óxidos de Ni-Cr-Al (punto 5 de la Figura 4.15c, gris medio).

La micrografía de la capa más externa del recubrimiento se representa en la Figura 4.15d, donde se puede observar la presencia de óxidos de Ni-Al, con un porcentaje en masa de 16.29% de Al, según análisis EDX (punto 1 de la Figura 4.15d, gris medio). La posibilidad que uno de estos óxidos sea NiO se debe a que ha sido identificado anteriormente en el espectro de difracción de rayos X representado en la Figura 4.14. Finalmente también se detectan fases metálicas de Ni-Cr (punto 1 de la Figura 4.15d, gris claro) en la zona más superficial del recubrimiento.

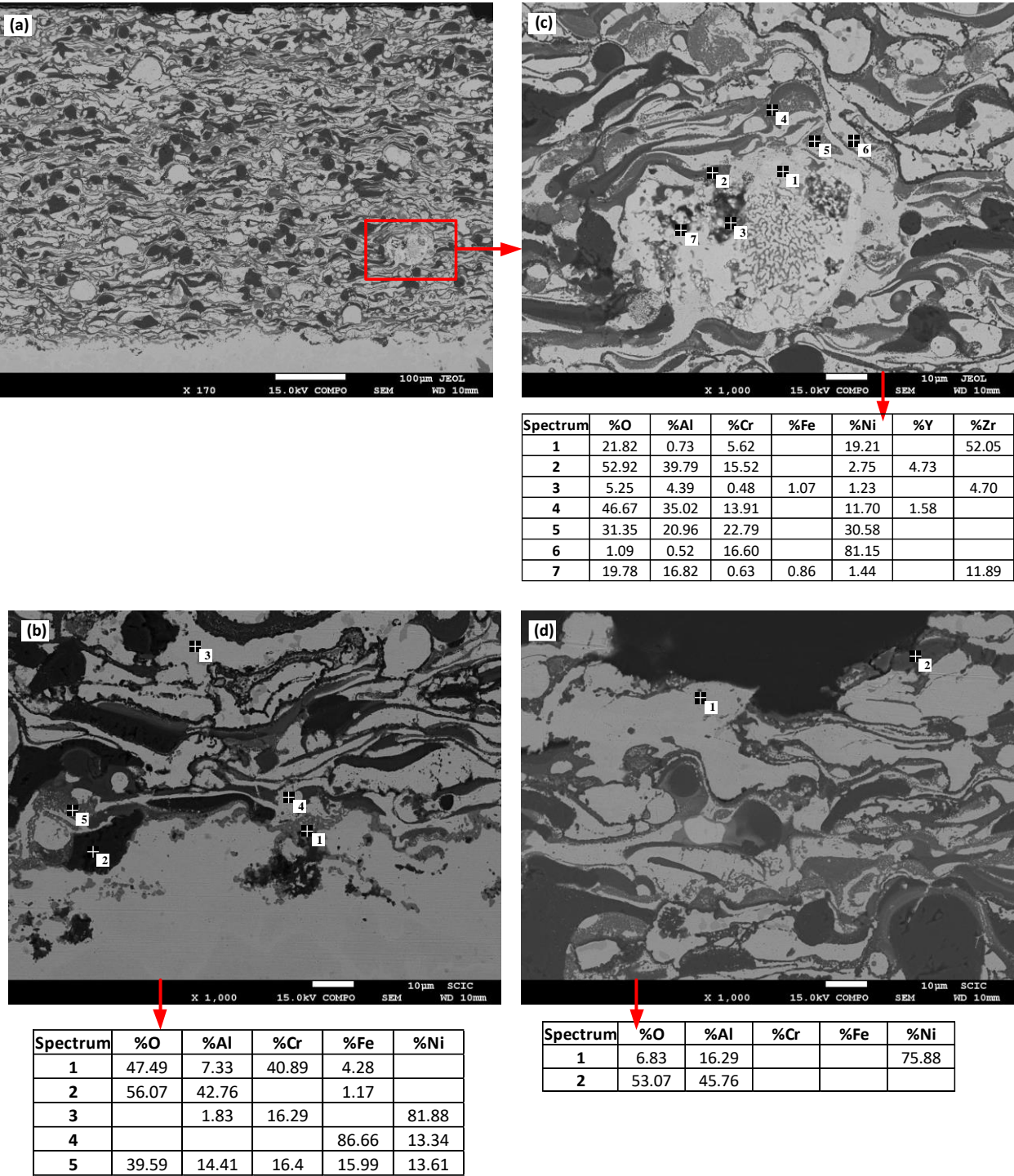


Figura 4.15. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.4.3.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

Las micrografías de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂Y se presentan en la Figura 4.16, la Figura 4.17 y la Figura 4.18, donde se muestra la distribución de los distintos elementos a lo largo del recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

El Fe se difunde hasta un espesor aproximadamente inferior a 30 µm en dirección desde el material base hacia la superficie del recubrimiento, tal como se puede comprobar en la Figura 4.16c y en la Figura 4.17g, con mayor detalle. La zona donde se identifica el Fe está formada por fases metálicas de Fe-Ni y óxidos de Fe-Cr-Al-Ni, tal como se ha visto en el análisis de la sección transversal.

El Al, tal como se observa en la Figura 4.16f, está presente en la Al₂O₃ dispersa homogéneamente en el recubrimiento en forma de red, especialmente alrededor de las fases metálicas Ni-Cr, que rodean a su vez el ZrO₂. La red de Al₂O₃ red de actúa como barrera de difusión del Fe desde el metal base hacia el interior del recubrimiento.

La formación de una capa Cr₂O₃ se identifica en la Figura 4.17g del mapa de rayos X del Cr en la zona de interfase sustrato/recubrimiento. Esta capa de Cr₂O₃ también actúa como una primera barrera de difusión del Fe.

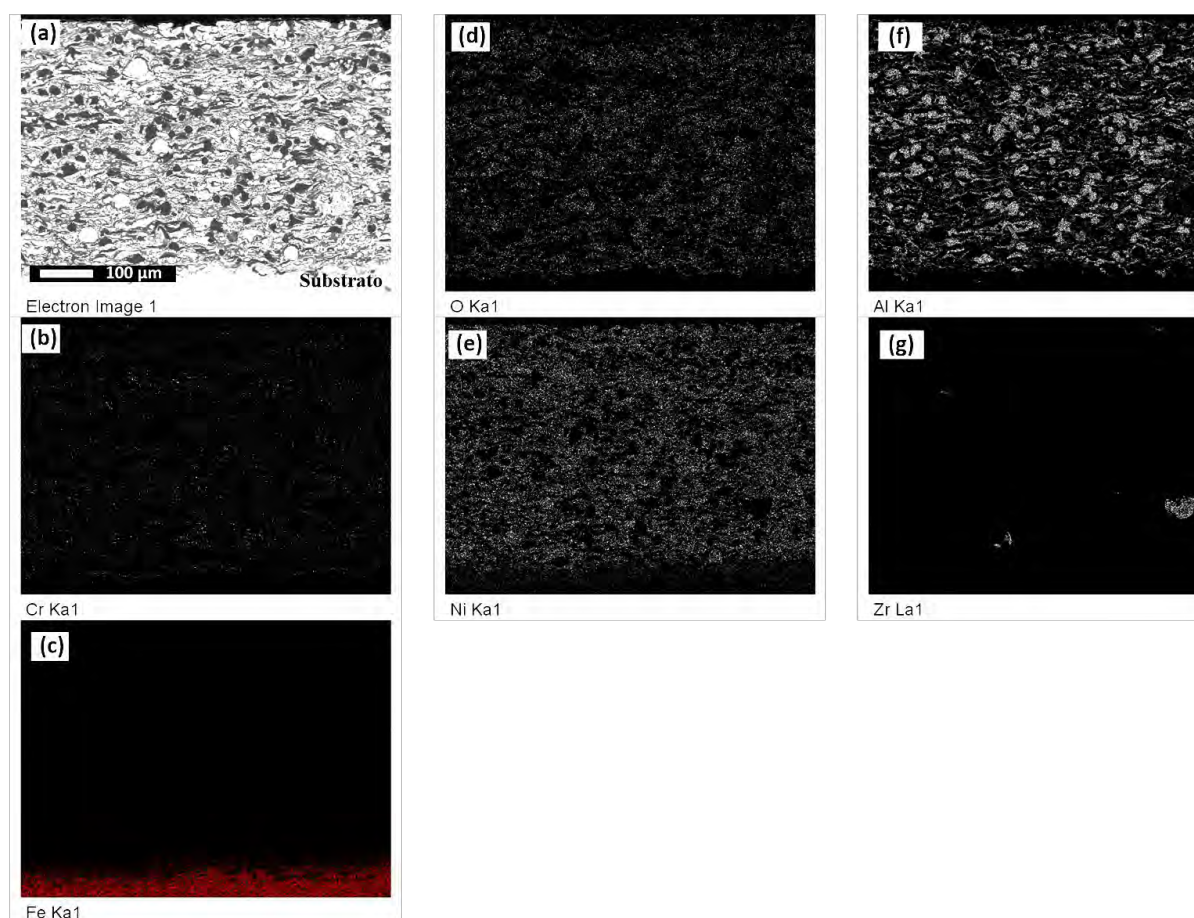


Figura 4.16. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

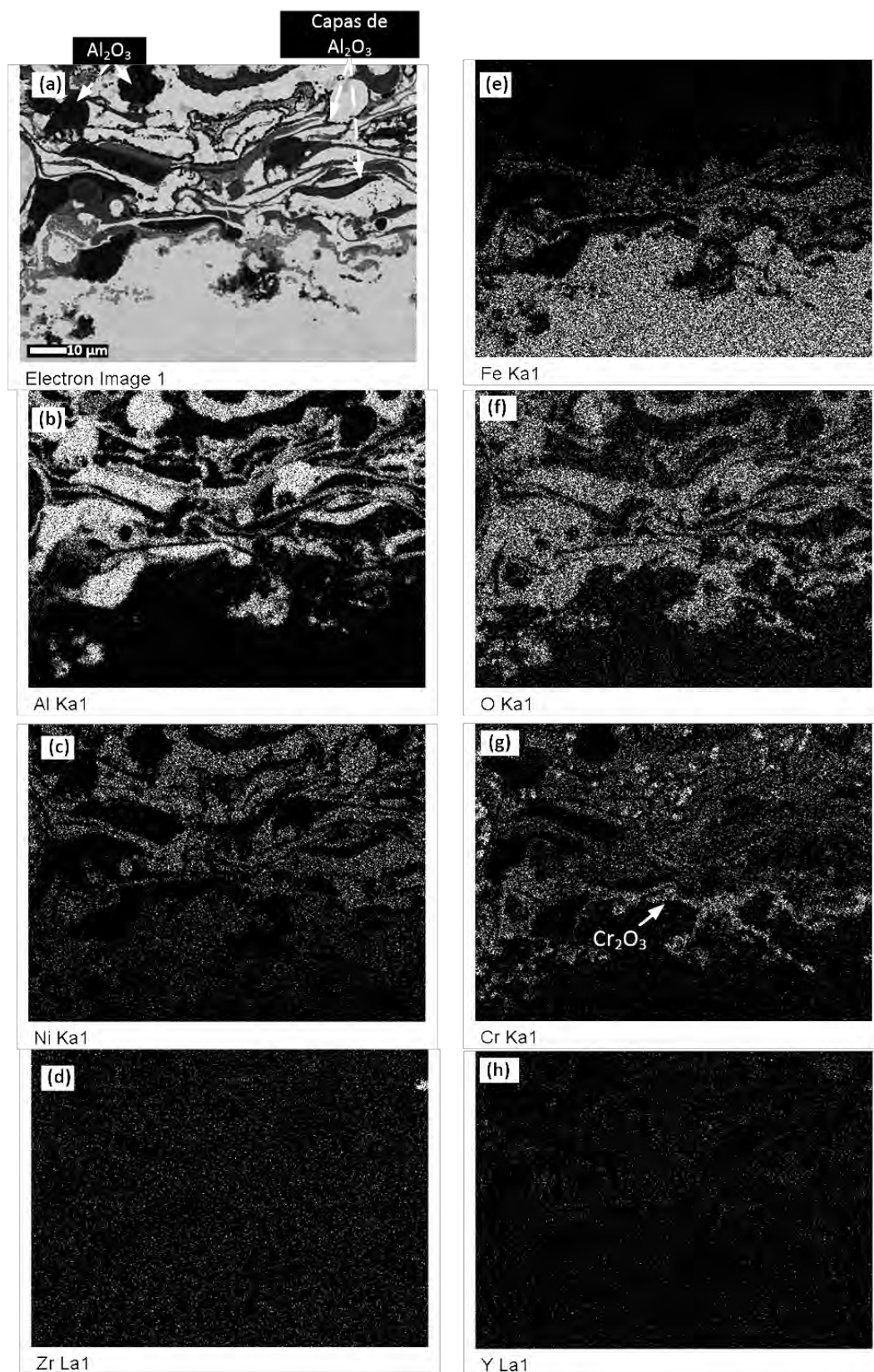


Figura 4.17. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

Los mapas de los elementos de la Figura 4.18 muestran que el Zr (Figura 4.18d) y el Y (Figura 4.18h) se identifican compartiendo la misma localización. El ZrO_2 se encuentra rodeado por fases metálicas compuestas por Ni-Cr, que están rodeadas a su vez por Al_2O_3 y por óxidos de Ni-Cr-Al.

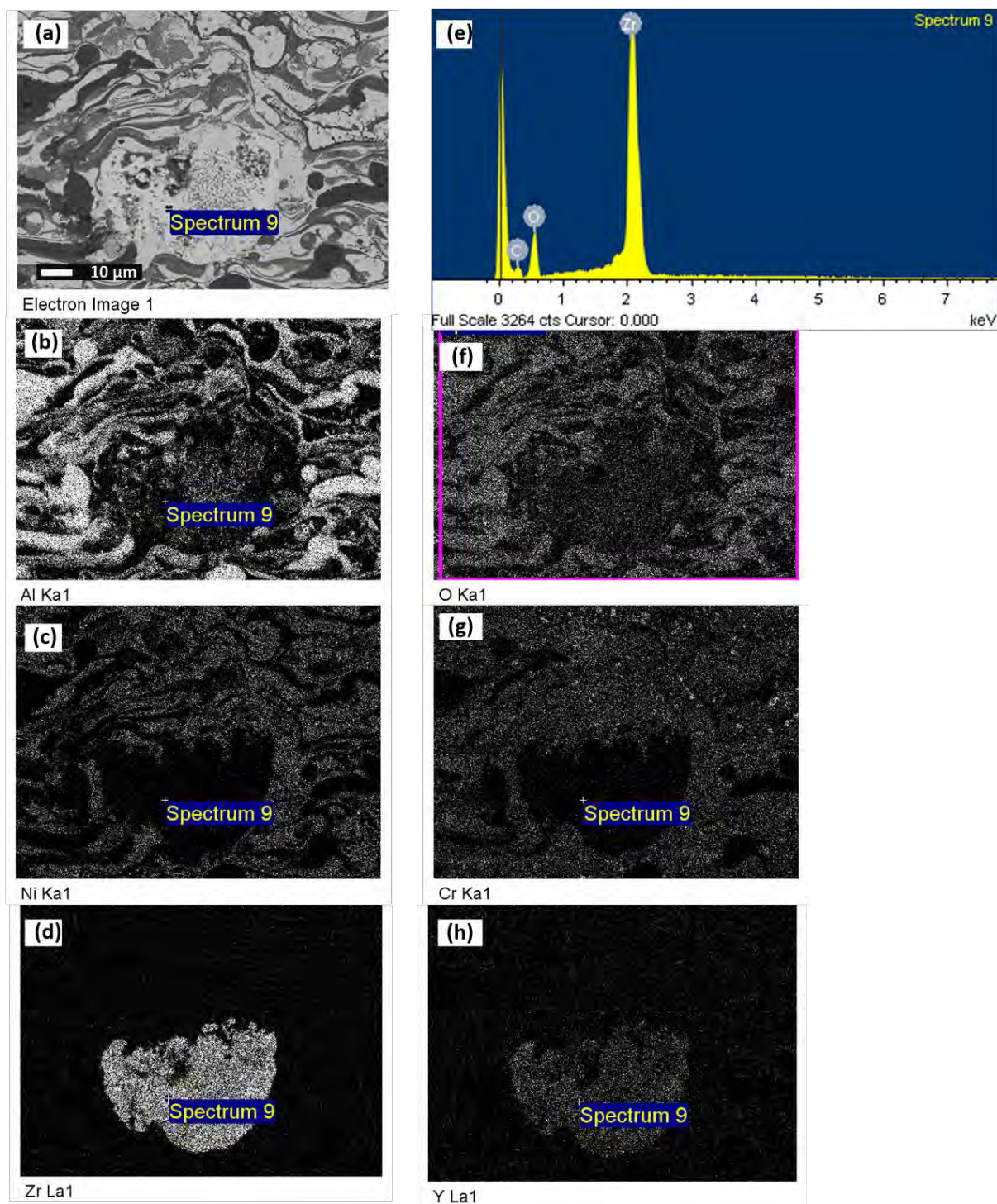


Figura 4.18. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 , detalle de la ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.4.4. RECUBRIMIENTO 60% NiCrAlY + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂

4.4.4.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) a 900 °C, durante 50 horas, del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂ se reflejan en la Figura 4.19. En la curva que representa la cinética de la oxidación a alta temperatura se distingue la zona de transición y la zona estable. La Tabla 4.7 recoge los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l), después de realizar los ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal.

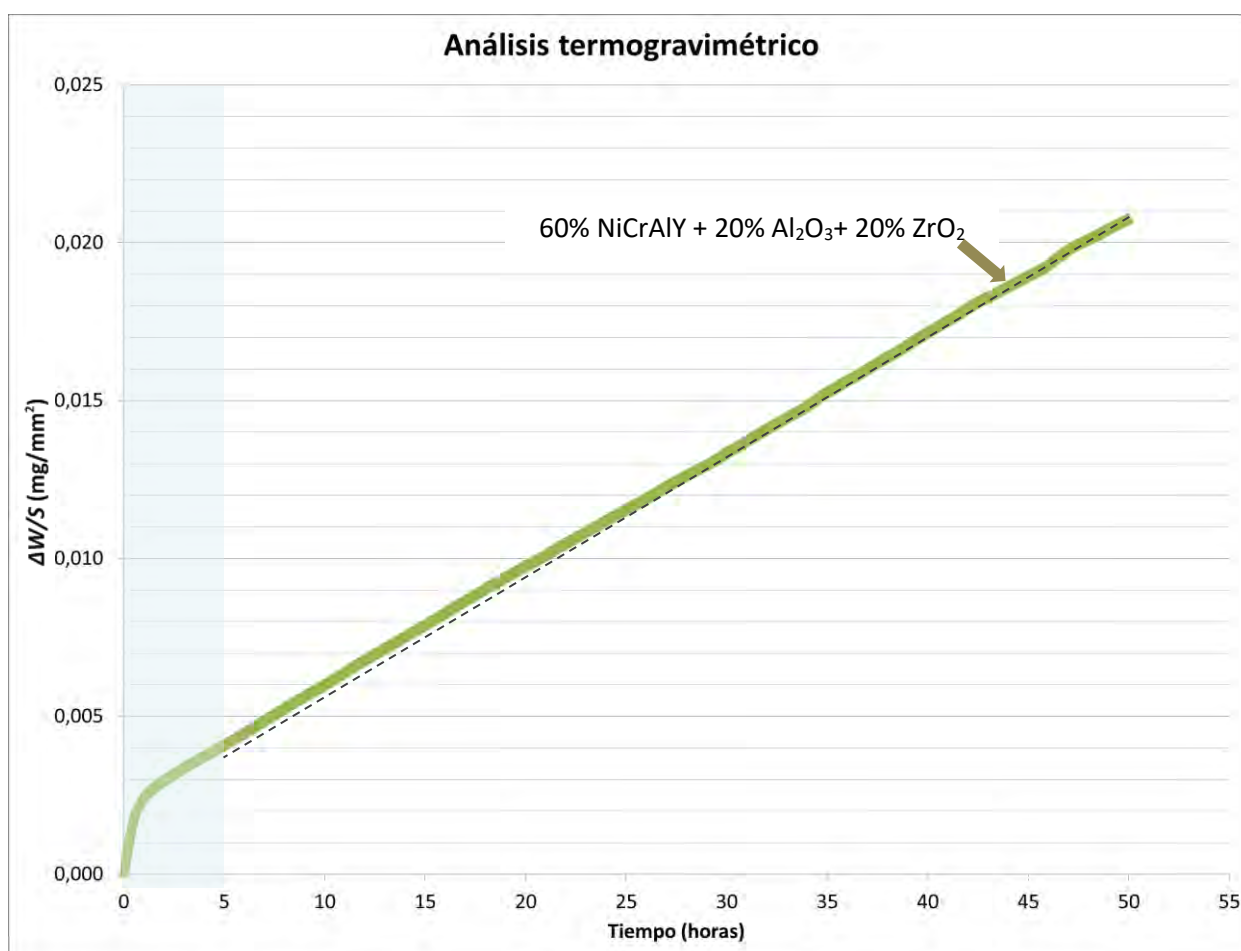


Figura 4.19. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

Recubrimiento	K_p [mg ² ·(mm ⁻⁴ ·s ⁻¹)]	K_l [mg ² ·(mm ⁻⁴ ·s ⁻¹)]
60% NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂	$1,80 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4.7. Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂.

4.4.4.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial del recubrimiento NiCrAlY después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se representa en la Figura 4.20. Analizando este difractograma se determinan las fases que se forman en la superficie del recubrimiento.

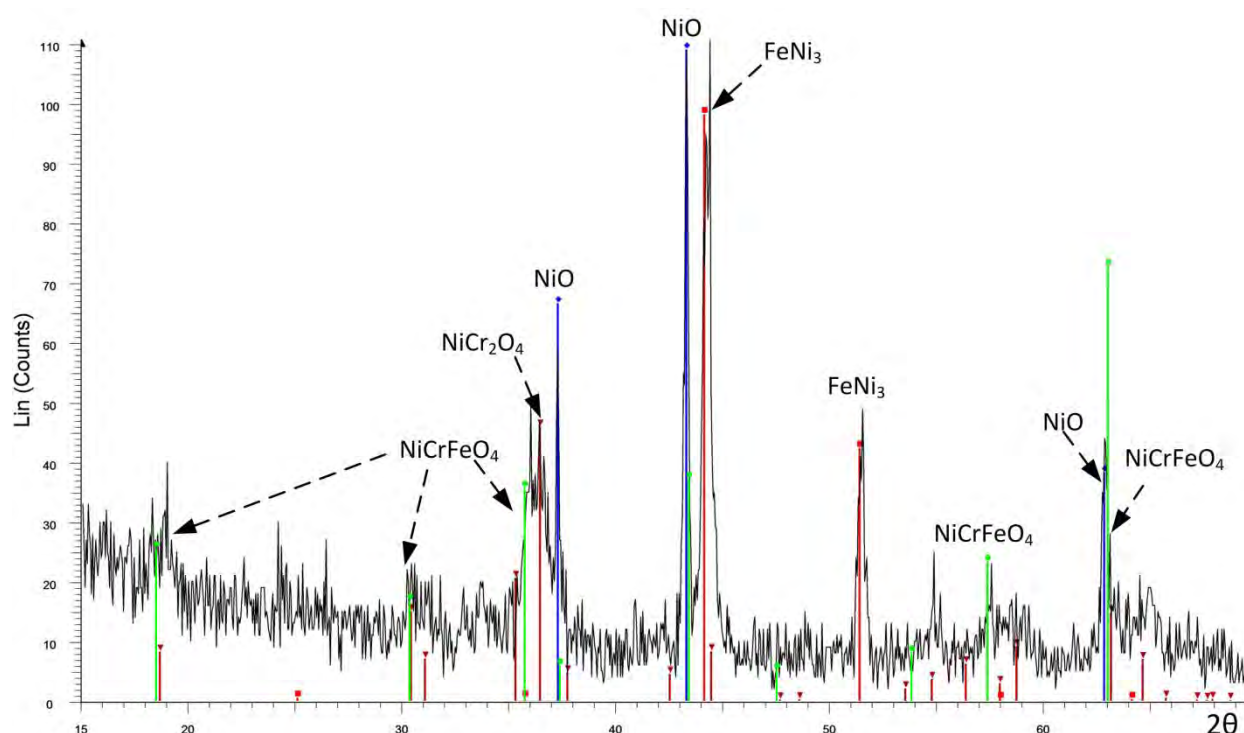


Figura 4.20. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

El espectro muestra el óxido de níquel (NiO) como formación mayoritaria en la superficie del recubrimiento. Además se detecta la awaruita (Ni_3Fe), que es una fase de hierro, nicromita tipo espinela (NiCr_2O_4) y óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO_4). La presencia de Ni_3Fe y NiCrFeO_4 indica que los iones del Fe se han difundido desde el material base hasta el exterior del recubrimiento y ha reaccionado con el Ni. Las diferentes fases cristalinas se recogen de forma resumida en la Tabla 4.8.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruita (Ni_3Fe)	Nicromita (NiCr_2O_4)	Alúmina (Al_2O_3)	Níquel Zirconio (ZrNi_2)	Hierro Níquel (FeNi_3)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO_4)
60%NiCrAlY+ 20% Al_2O_3 +20% ZrO_2	✓		✓			✓	✓

Tabla 4.8. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.4.4.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROANÁLISIS

4.4.4.3.a. Estudio micrográfico de las fases

Una serie de micrografías MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se recogen en la Figura 4.21, la Figura 4.22 y la Figura 4.23.

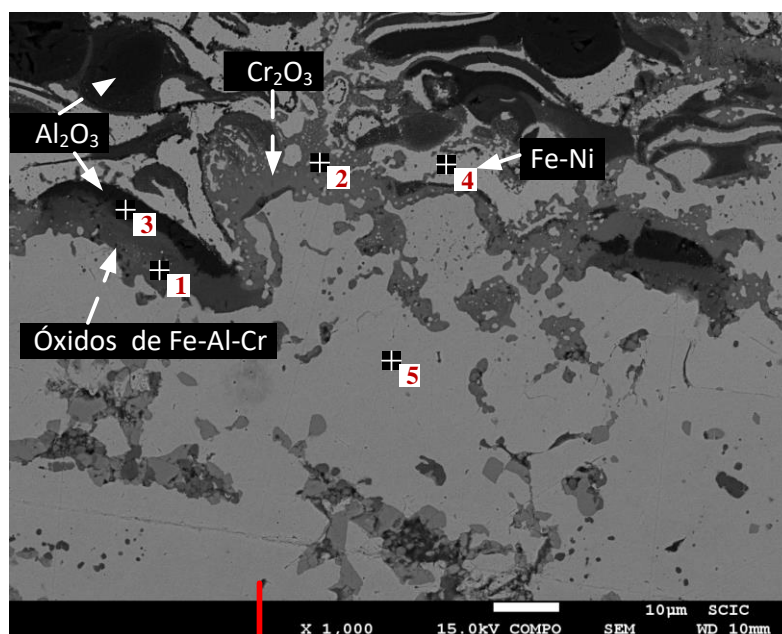
En la zona de interfase sustrato/recubrimiento, según la Figura 4.21, la Figura 4.23b y la Figura 4.23c, se identifica una capa de fases metálicas compuestas por Fe-Ni (punto 5 de la Figura 4.21, gris muy claro) con un espesor medio de hasta 100 µm. Esto significa que la difusión del Fe ha sido considerable combinándose con el Ni.

A continuación, se aprecia una capa casi continua de óxidos de Cr-Fe (punto 2 de la Figura 4.21, gris medio), con un 15,10% de Fe de porcentaje en masa en su composición, según el análisis EDX y capas de Cr₂O₃ según la Figura 4.25g. En esta zona también aparecen óxidos de Fe-Al-Cr (punto 1 de la Figura 4.21, gris oscuro) junto con Al₂O₃ (punto 3 de la Figura 4.21, negro). Seguidamente, se identifican fases metálicas compuestas por Fe-Ni (punto 4 de la Figura 4.21, gris muy claro).

La Al₂O₃ puede favorecer la disminución de óxidos de Fe-Al-Cr y promover la formación de una capa casi continua de óxidos de Cr-Fe y de Cr₂O₃, donde no hay Al en su composición. La Al₂O₃ se sitúa sobre la capa de Cr₂O₃ y los óxidos de Fe-Al-Cr y además se distribuye en el recubrimiento formando una red que va rodeando las fases metálicas compuestas por Ni-Cr, protegiéndola de la oxidación, tal y como se puede corroborar en los mapas de rayos X de los elementos de la Figura 4.24, Figura 4.25 y la Figura 4.26.

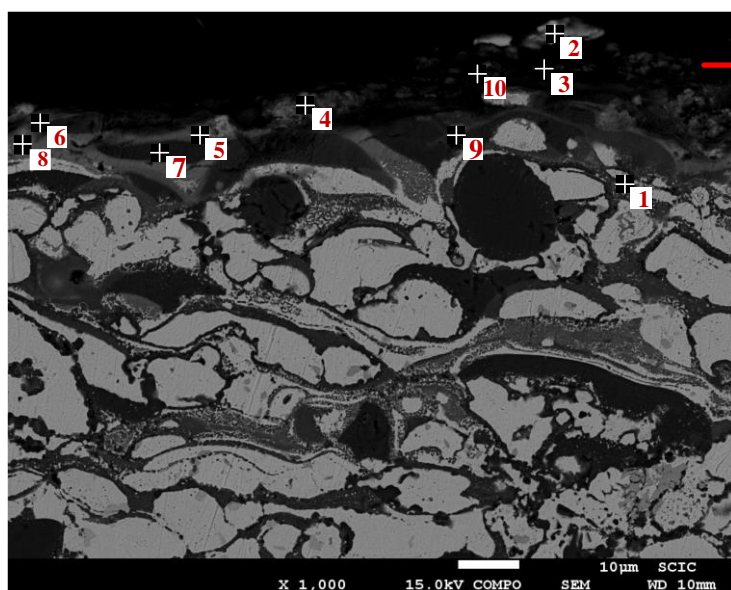
La micrografía de la capa más externa del recubrimiento se representa en la Figura 4.22 y la Figura 4.23e, donde se distingue la presencia de una capa óxido de níquel (NiO) según análisis EDX (punto 5 de la Figura 4.22, gris medio), en la cual también se identifica un 9.45% de Al y 7.37% de Cr de porcentaje en masa en su composición. En la parte inferior de esta capa aparecen óxidos de Ni-Cr-Al (punto 4 de la Figura 4.22, gris medio) y Al₂O₃ (puntos 1 y 2 de la Figura 4.22, negro). Uno de los óxidos que aparecen en la parte más superficial del recubrimiento puede ser la nicromita tipo espinela (NiCr₂O₄) tal como se ha identificado en el espectro de difracción de rayos X de la Figura 4.20.

La micrografía de la zona entre el metal base y la capa más externa del recubrimiento se muestra en la Figura 4.23a, donde se muestra la existencia de amplias zonas de óxidos de Ni-Cr-Al (gris medio). Se distingue además fases metálicas formadas por Ni-Cr (gris muy claro). Estas fases metálicas están rodeadas por óxidos de Al-Cr (gris oscuro) y por una capa de Al₂O₃ (negro) que va formando una red interconectada. La Al₂O₃ añadida como refuerzo se distribuye de forma dispersa en el recubrimiento y se presenta en forma geométrica redondeada de diferentes tamaños.



Spectrum	%O	%Al	%Cr	%Fe	%Ni
1	49.93	19.00	4.86	26.21	
2	45.19	0.88	38.82	15.10	
3	56.56	43.44			
4				79.14	20.86
5				78.23	21.77

Figura 4.21. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.



Spectrum	%O	%Al	%Cr	%Ni
1	60.22	35.98	0.95	2.85
2	45.69	7.46		
3	57.77	13.89	18.23	10.11
4	50.21	15.01	15.72	19.06
5	39.36	9.45	7.37	43.81
6	52.99	24.55	5.37	17.09
7	61.13	38.87		
8	43.76	5.41	11.05	39.79
9	54.44	24.83	9.34	11.39
10	34.62	12.78	41.17	11.43

Figura 4.22. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 , en la zona más externa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

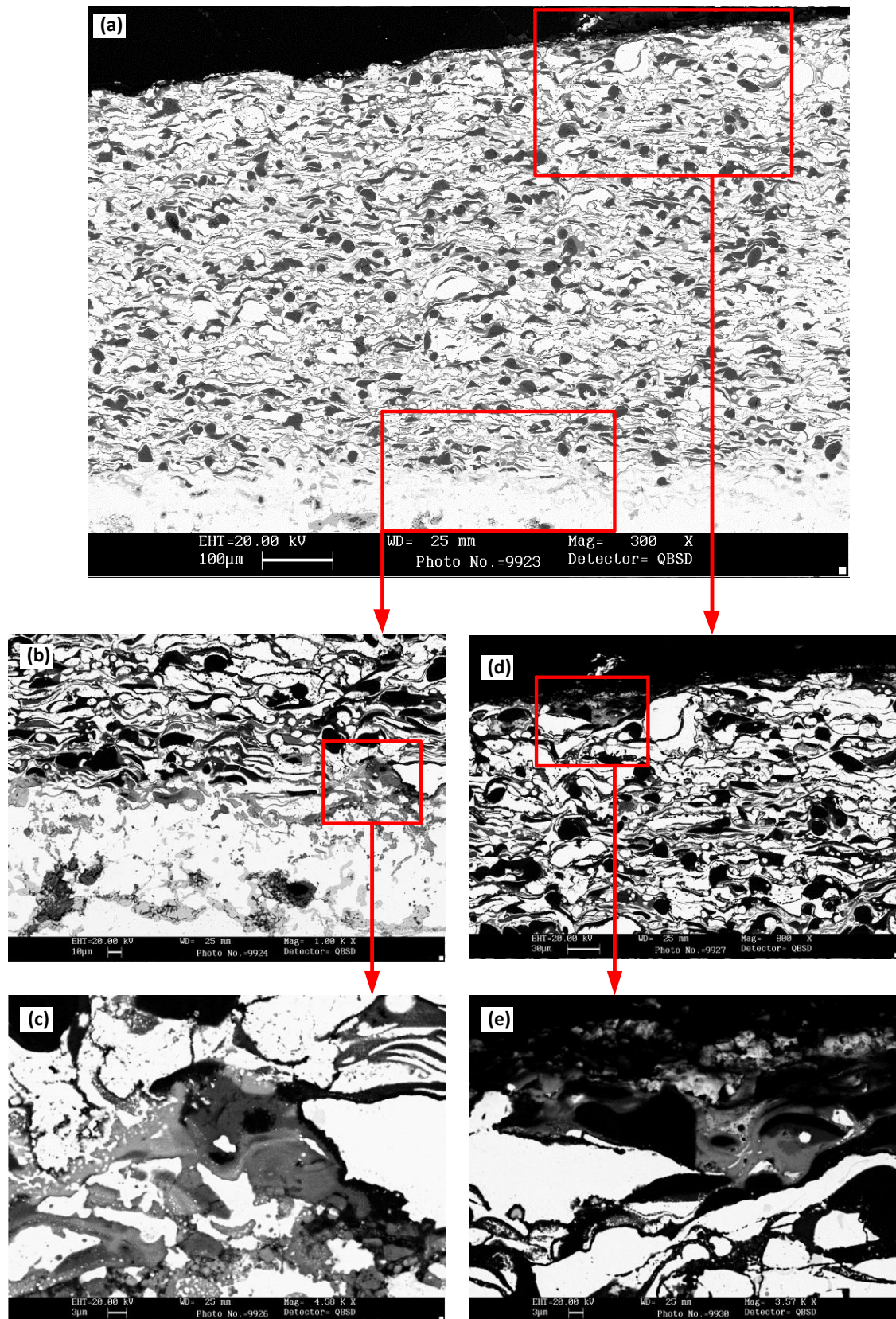


Figura 4.23. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas

4.4.4.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

La distribución de los distintos elementos a lo largo del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas se representan en las micrografías de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos de la Figura 4.24, la Figura 4.25 y la Figura 4.26.

El Fe se difunde hasta llegar a un espesor medio de aproximadamente 100 μm (Figura 4.25e), desde el material base hacia la superficie del recubrimiento, formando parte de fases metálicas compuestas por Fe-Ni, óxidos de Cr-Fe y óxidos de Fe-Al-Cr. Uno de los posibles motivos por los cuales ha tenido lugar este fenómeno puede ser la inexistencia de capas de Al_2O_3 y Cr_2O_3 hasta llegar a un espesor medio 100 μm en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, lo que facilita la propagación de Fe desde el sustrato hacia el interior del recubrimiento, y la difusión del oxígeno desde el exterior del recubrimiento hacia el sustrato. Esto se traduce en un aumento de la ganancia en masa en el ensayo de oxidación, con valores de la constante parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) superiores a los del recubrimiento NiCrAlY.

Las fases metálicas Ni-Cr son protegidas frente a la oxidación por las capas de Al_2O_3 que las rodean parcialmente. Esta red de Al_2O_3 actúa como barrera de difusión del Fe hacia el interior del recubrimiento.

En la Figura 4.24d se identifica el zirconio que se encuentra distribuido de forma dispersa en el recubrimiento. La ZrO_2 está rodeado por fases metálicas de Ni y Cr.

El Cr forma capas de Cr_2O_3 en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, tal como se representa en los mapas de rayos X de la Figura 4.25g y la Figura 4.26g. Las capas de Cr_2O_3 actúan como una primera barrera de difusión del Fe.

La distribución del Ni, Cr y oxígeno de los mapas de rayos X de la Figura 4.24 pueden confirmar la existencia de espinelas de NiCr_2O_4 y NiO , tal como se habían detectado en el análisis DRX superficial de la Figura 4.20.

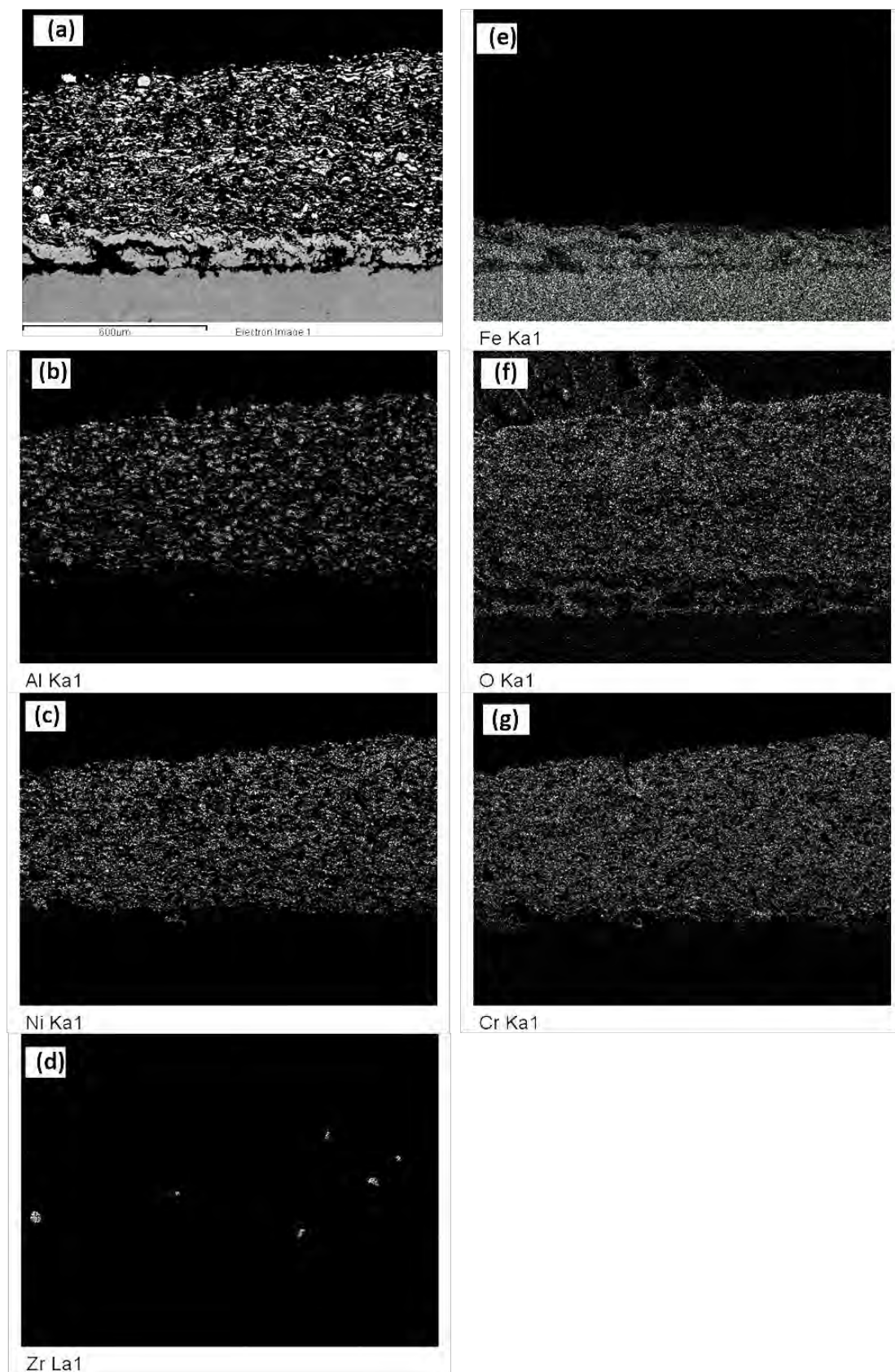


Figura 4.24. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

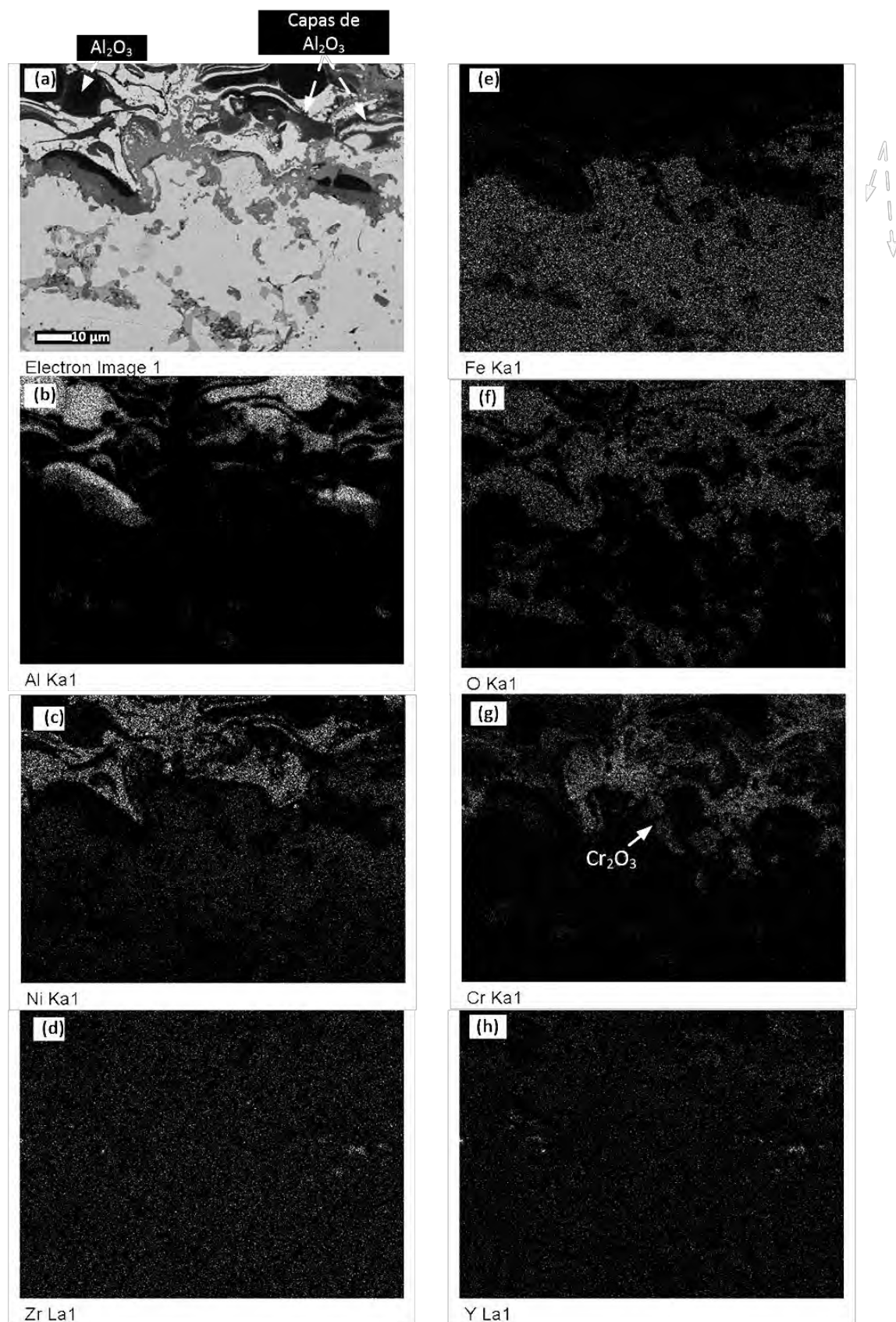


Figura 4.25. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

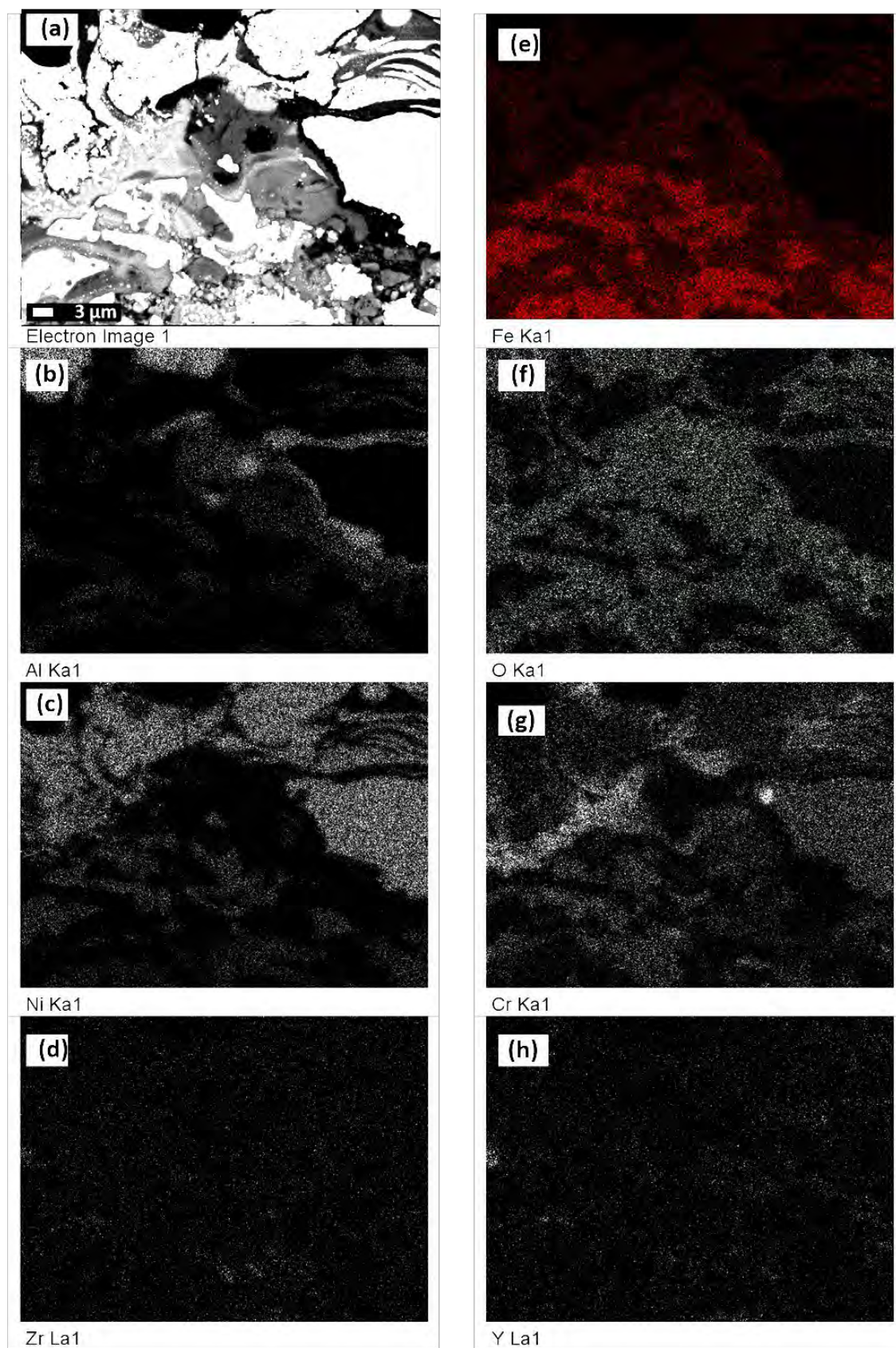


Figura 4.26. Mapping con detalle de la sección transversal en la zona de interfase del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.4.5. RECUBRIMIENTO 60% NiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂

4.4.5.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En este apartado se analiza la cinética de la oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂. La Figura 4.27 muestra los resultados del análisis termogravimétrico (TGA) a 900 °C durante 50 horas, donde se distingue la zona de transición y la zona estable.

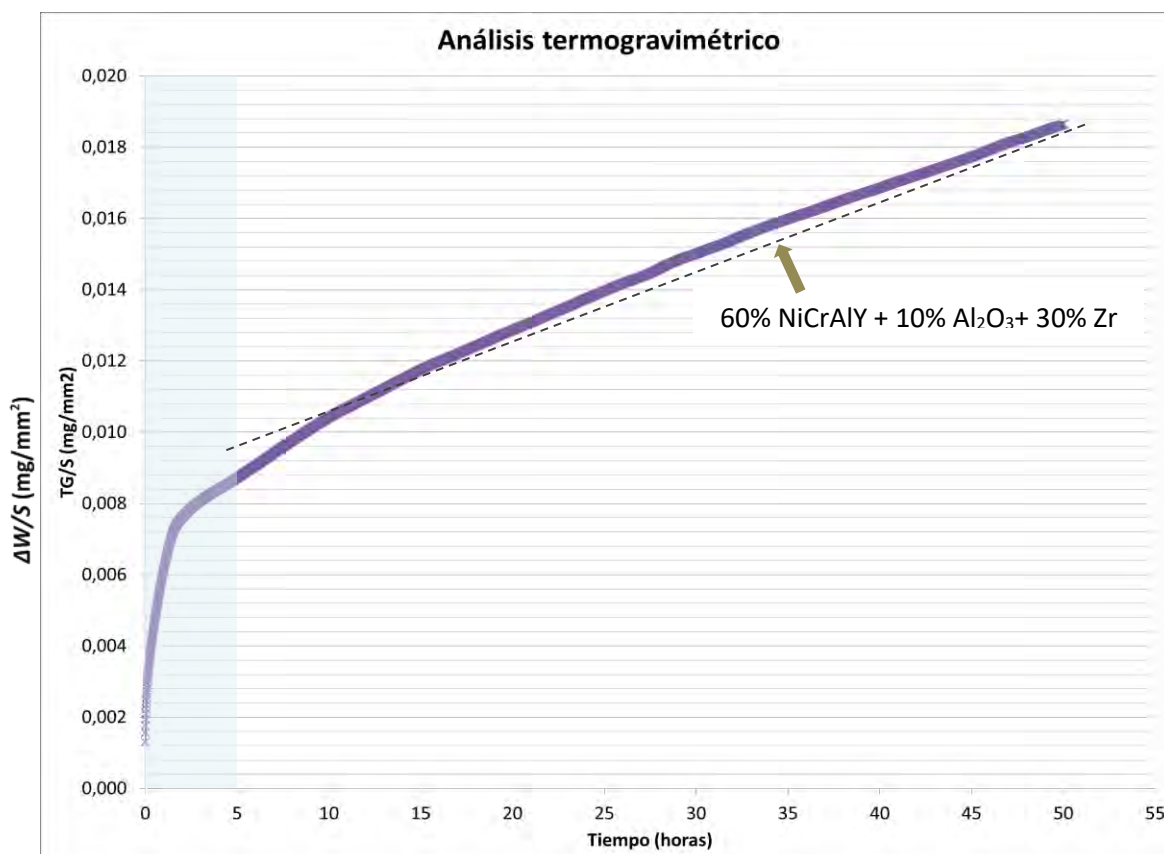


Figura 4.27. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

A partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂ se han realizado los correspondientes ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal. Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se muestran en la Tabla 4.9.

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
60% NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂	$2,10 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-8}$

Tabla 4.9. Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂.

4.4.5.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, se presenta el espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial (Figura 4.28). Mediante el análisis de este difractograma se pueden determinar las fases que se han formado en la superficie del recubrimiento.

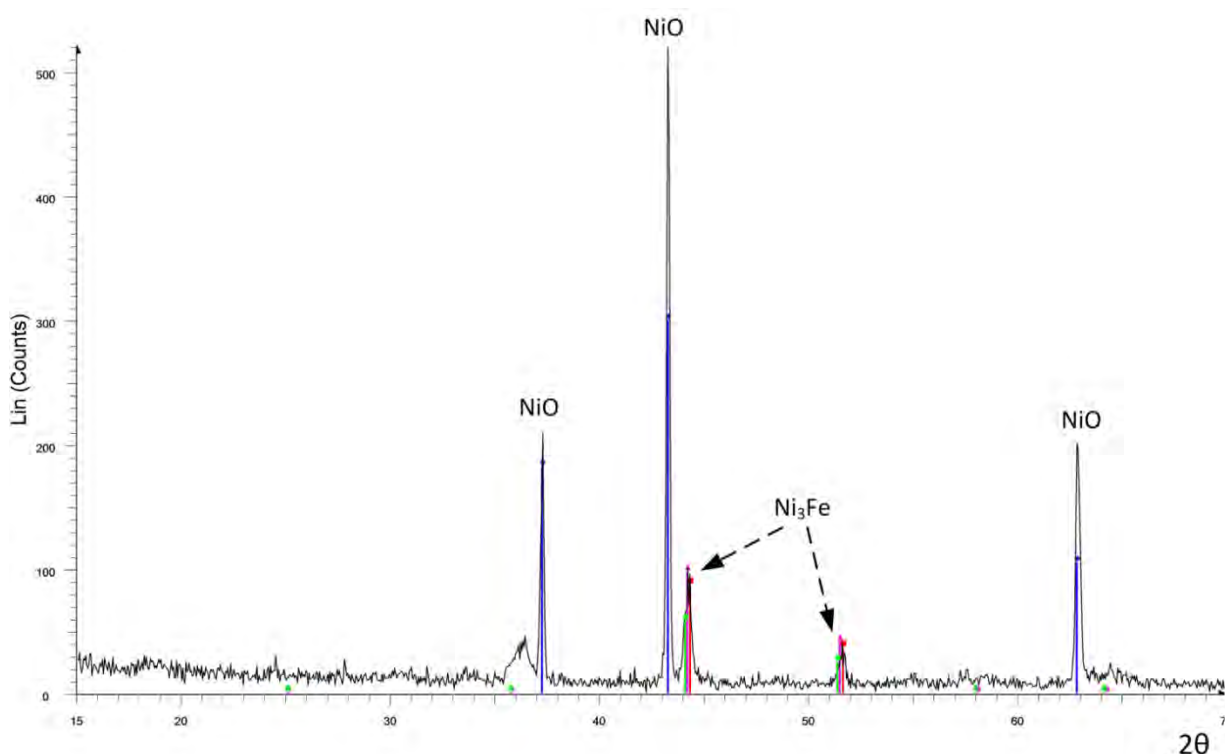


Figura 4.28. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

El espectro de difracción de rayos X muestra el óxido de níquel (NiO) como formación mayoritaria en la superficie del recubrimiento, además se detecta la awaruita (Ni₃Fe), que es una fase de hierro. Las diferentes fases cristalinas se muestran de forma resumida en la Tabla 4.10

Se observan picos en el espectro que corresponden a la formación de fase estable de Ni₃Fe debido a una descomposición espinoidal. La presencia de Ni₃Fe indica que los iones del Fe se han difundido desde el material base a través del recubrimiento y ha reaccionado con el Ni.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruita (Ni ₃ Fe)	Nicromita (NiCr ₂ O ₄)	Alúmina (Al ₂ O ₃)	Níquel Zirconio (ZrNi ₂)	Hierro Níquel (FeNi ₃)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO ₄)
60%NiCrAlY+ 10%Al ₂ O ₃ +30%ZrO ₂	✓	✓					

Tabla 4.10. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.4.5.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROANÁLISIS

4.4.5.3.a. Estudio micrográfico de las fases

Las micrografías MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se presentan en la Figura 4.29 y Figura 4.30.

La micrografía de la zona entre el metal base y la capa más externa del recubrimiento se observa en la Figura 4.29b, donde se aprecia que las fases metálicas de Ni-Cr (puntos 1, 4, 6 y 7 de la Figura 4.29b, gris muy claro) están rodeadas por óxidos de Al-Cr-Ni (puntos 3 y 5 de la Figura 4.29b, gris medio) y por Al₂O₃ (punto 2 de la Figura 4.29b, negro).

La disminución de óxidos de Al-Cr-Ni puede ser fomentada por la formación de Al₂O₃ que además protege las fases metálicas de Ni-Cr de la oxidación, tal y como se puede corroborar en los mapas de rayos X de los elementos de la Figura 4.31, la Figura 4.32 y Figura 4.33. La Al₂O₃ añadida como refuerzo se distribuye de forma dispersa en el recubrimiento y se presenta en forma geométrica casi circular de diferentes tamaños.

La zirconia (ZrO₂) se identifica en la Figura 4.29d y en la Figura 4.29c, con más detalle. La presencia de Zr junto con el Y se puede apreciar en la Figura 4.31d y la Figura 4.32d. Alrededor de la ZrO₂, y también en su interior, se identifica la presencia de Al₂O₃. Los óxidos de Ni-Al-Cr también se sitúan alrededor de la ZrO₂ (punto 3 de la Figura 4.30, gris oscuro).

El óxido de níquel (NiO) (punto 1 de la Figura 4.30, gris medio), no forma una capa continua en la zona más superficial del recubrimiento, tal como se observa en la micrografía de la Figura 4.29a y la Figura 4.30. En la zona más externa del recubrimiento también aparecen óxidos de Ni-Cr-Al (punto 6 de la Figura 4.30, gris oscuro).

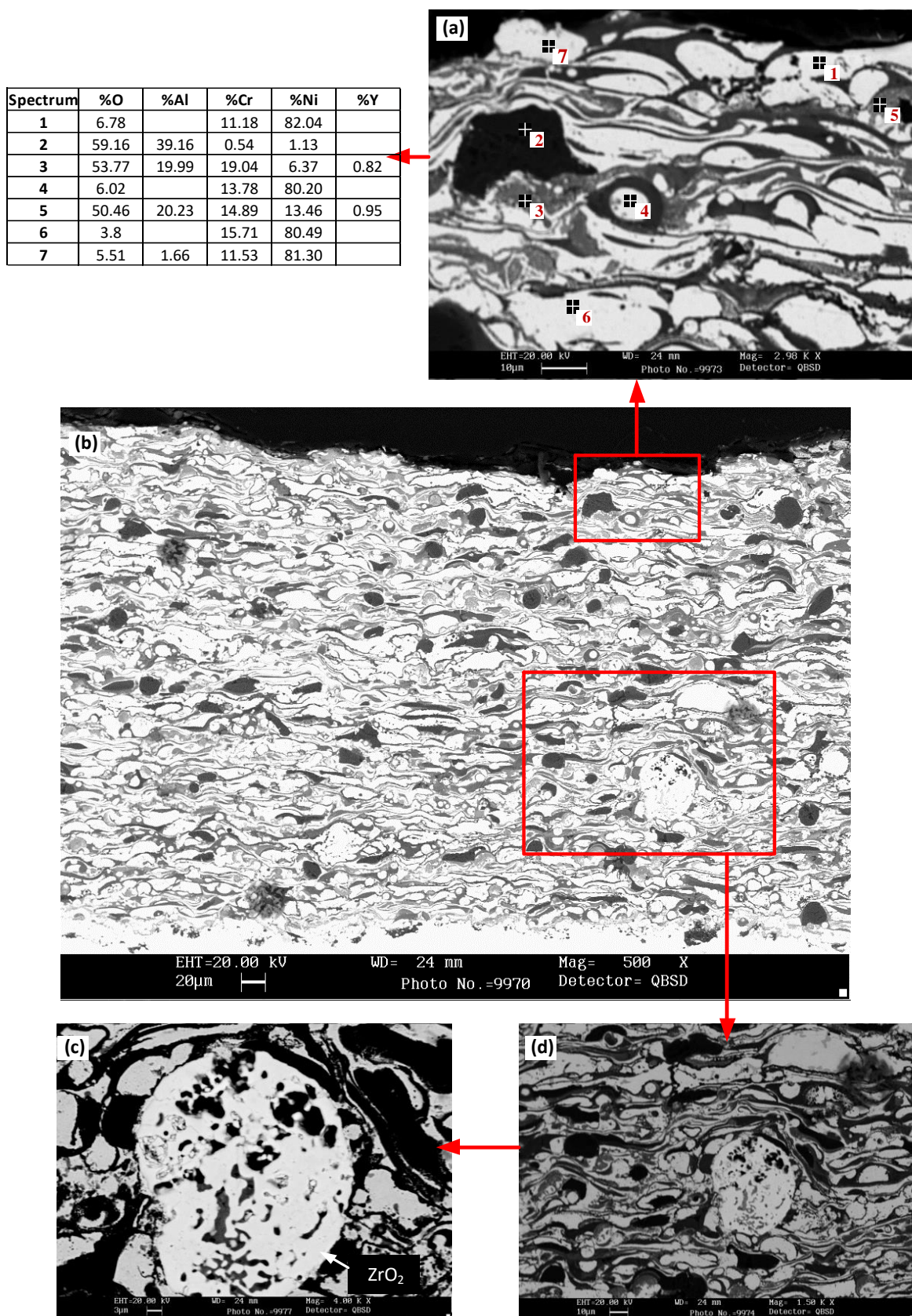


Figura 4.29. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂ después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

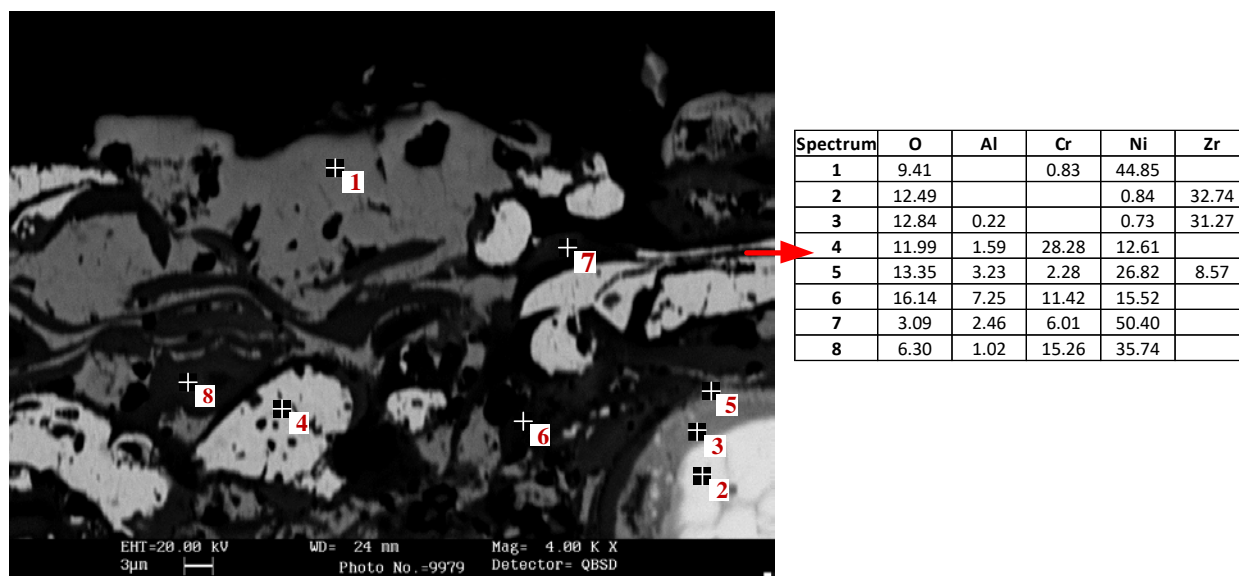


Figura 4.30. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, en la zona más externa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.4.5.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

Las micrografías de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se definen en la Figura 4.31, la Figura 4.32 y Figura 4.33.

Así, se observa que, la Al₂O₃ y los óxidos de Al-Cr-Ni rodean parcialmente las fases metálicas Ni-Cr. La Al₂O₃ se distribuye en forma de red rodeando las fases metálicas Ni-Cr. Esta red de actúa de forma eficaz como barrera de difusión del Fe hacia el interior del recubrimiento.

Por otra parte la ZrO₂, que presenta mayor tamaño respecto las demás fases, también está envuelta por Al₂O₃ y los óxidos de Ni-Cr-Al. En la Figura 4.32d se identifica el zirconio, el cual coincide en la misma posición con el itrio (Figura 4.32f), lo cual representa la zirconia (ZrO₂) estabilizada de con óxido de itrio (Y₂O₃). La estructura cristalina de óxido de zirconio se vuelve estable a temperatura ambiente por la adición de óxido de itrio.

La micrografía de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂Y, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento se presenta en la Figura 4.33. Concretamente, la Figura 4.33g muestra la distribución del Cr. La combinación del oxígeno (Figura 4.33f) con el Cr (Figura 4.33g) forma una capa de Cr₂O₃ que actúa como una primera barrera de difusión del Fe.

El Fe se difunde desde el metal base hacia el exterior del recubrimiento, tal como indica su presencia en las fases metálicas de Ni-Fe. El espesor medio alcanzado por la difusión del Fe es de aproximadamente 30 μm (Figura 4.31e).

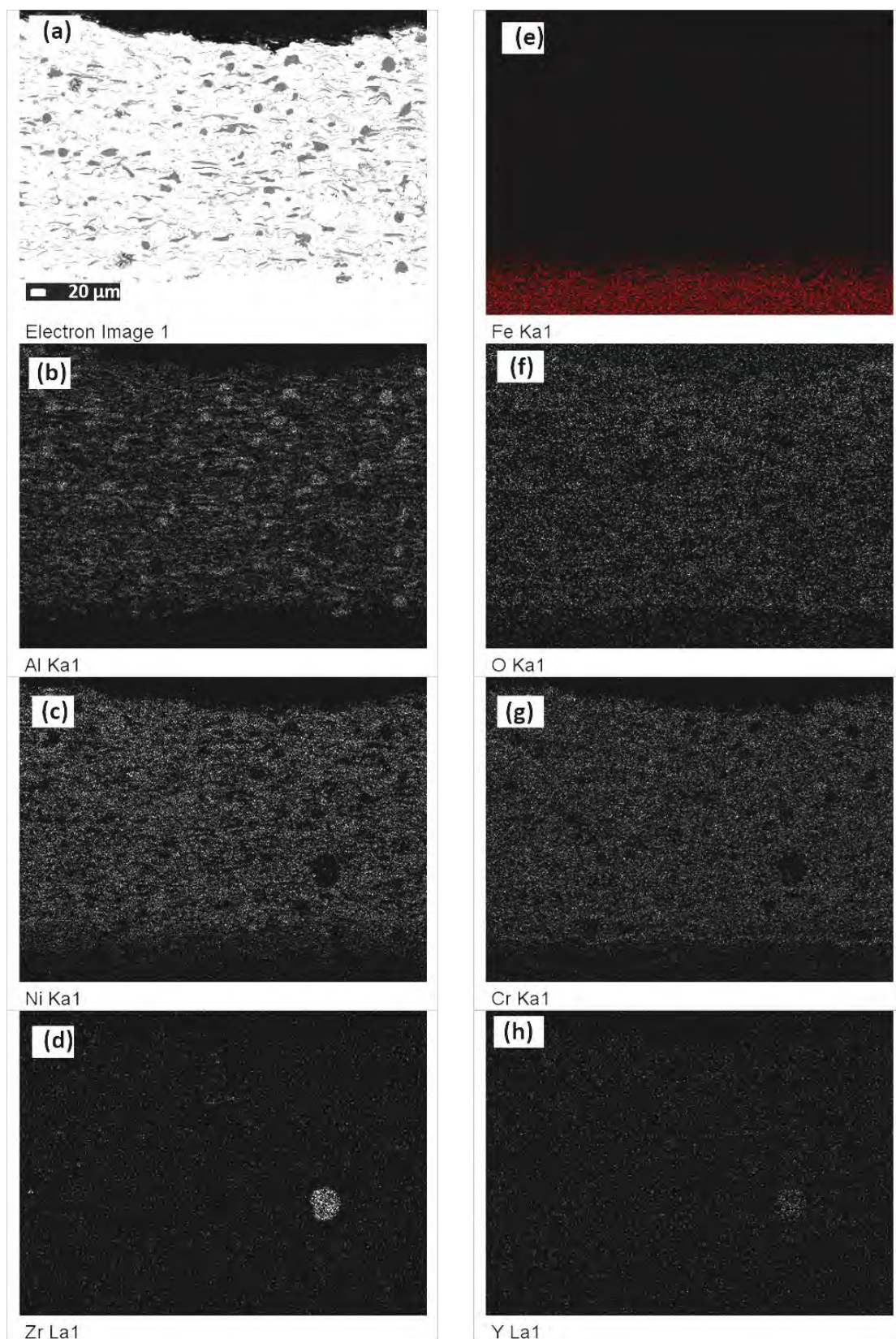


Figura 4.31. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al_2O_3 + 30% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

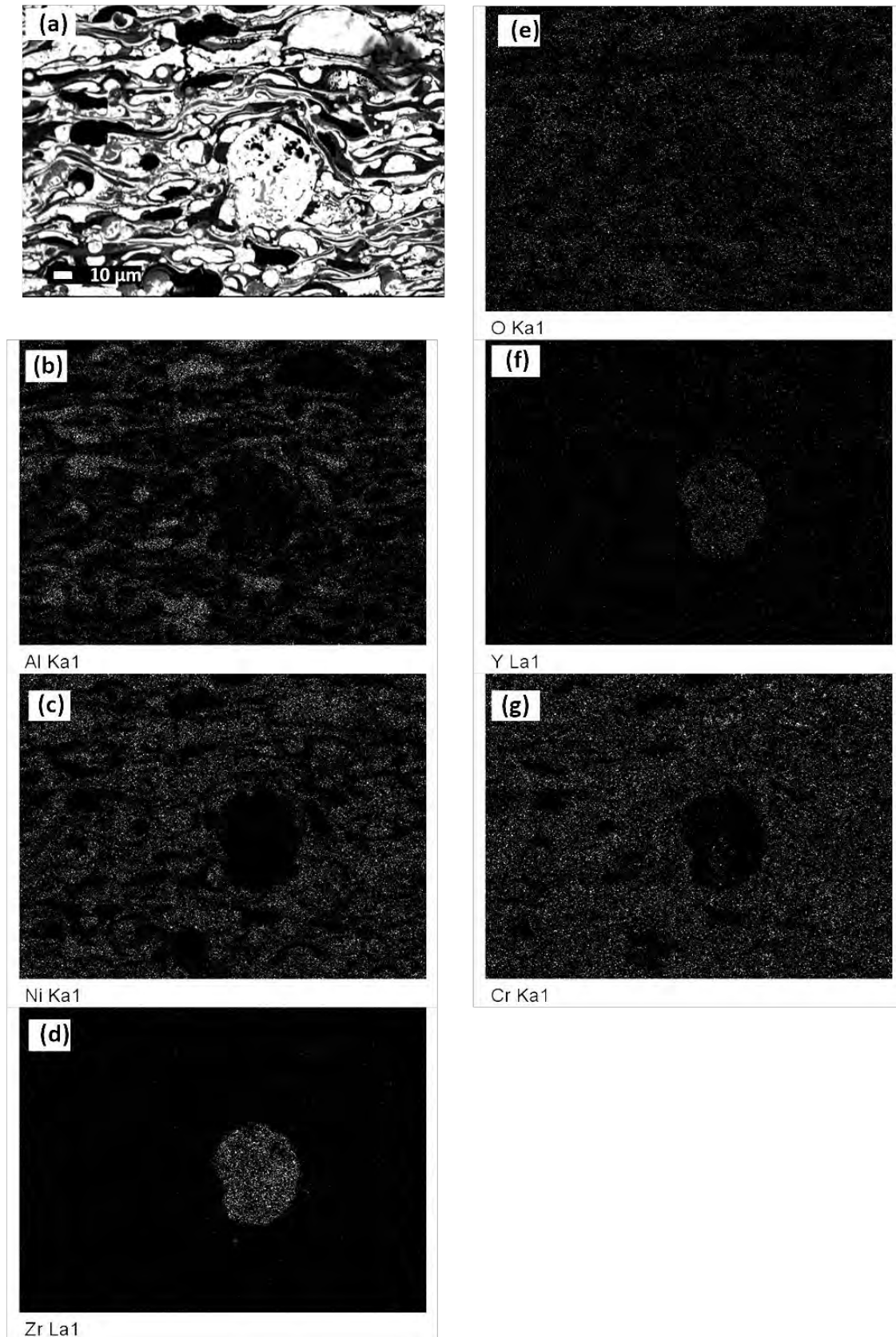


Figura 4.32. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al_2O_3 + 30% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

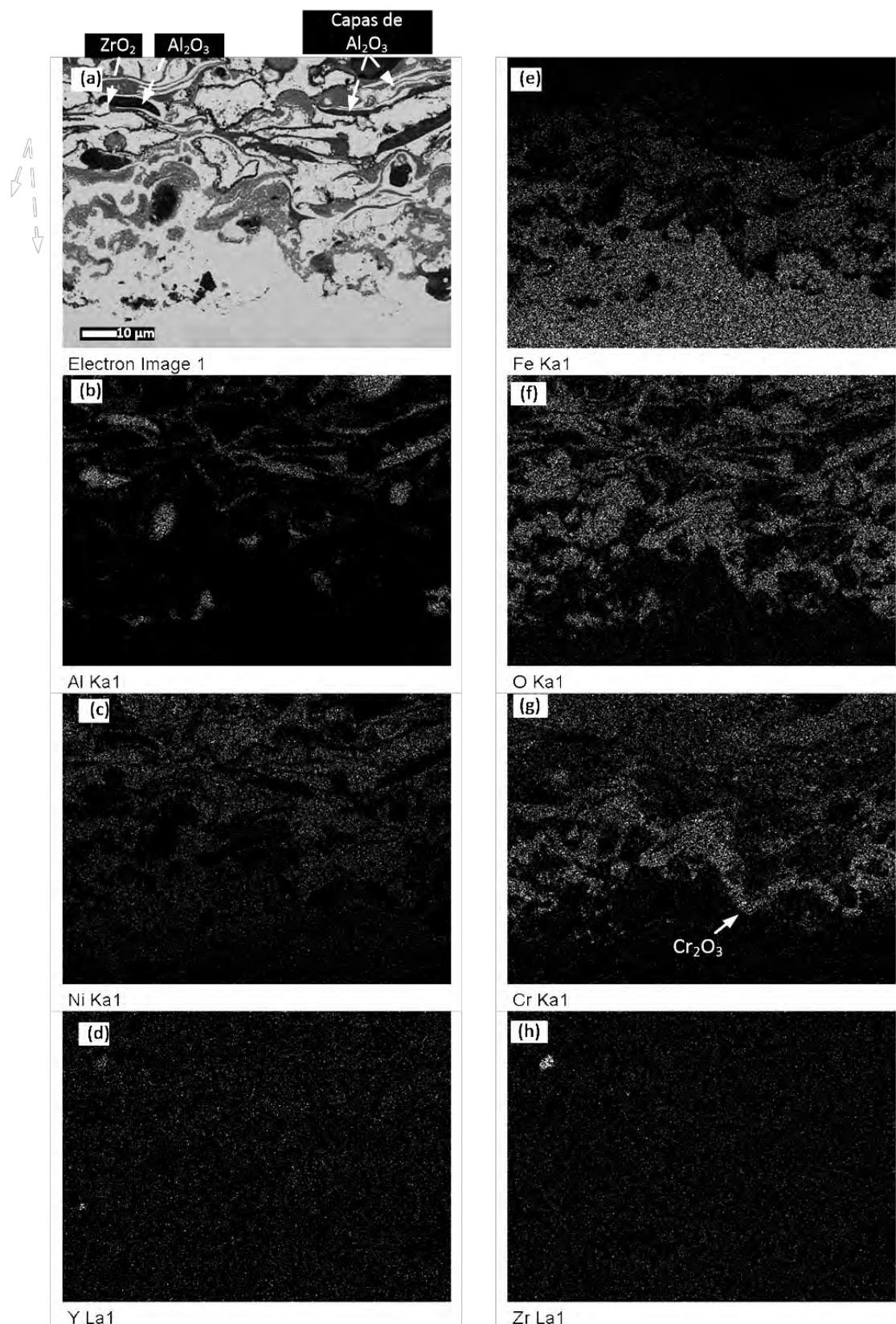


Figura 4.33. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.4.6. RECUBRIMIENTO 60% NiCrAlY + 40% ZrO₂

4.4.6.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La cinética de la oxidación del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO₂, llevada a cabo en el analizador termogravimétrico (TGA) a 900 °C durante 50 horas, queda representada en la gráfica de la Figura 4.34. La curva resultante muestra la existencia de dos etapas diferenciadas: la zona de transición y la zona estable.

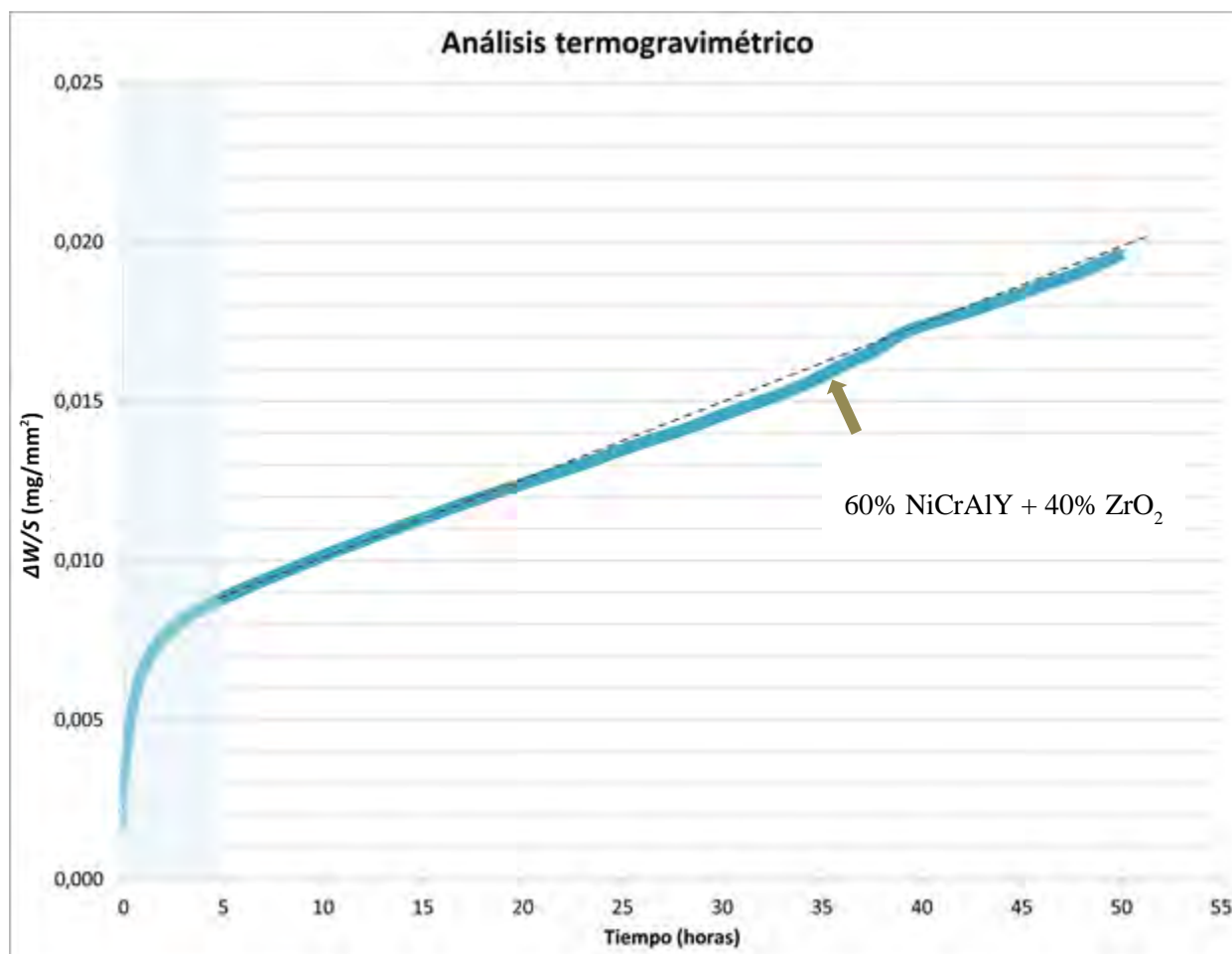


Figura 4.34. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

Una vez realizado el ensayo de oxidación del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO₂ a 900 °C, durante 50 horas, unos ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal fueron realizados. Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se recopilan en la Tabla 4.11.

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
60% NiCrAlY + 40% ZrO_2	$2,14 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-8}$

Tabla 4.11. Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO_2 .

4.4.6.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial del recubrimiento NiCrAlY después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se representa en la Figura 4.35. Analizando este difractograma se determinan las fases que se forman en la superficie del recubrimiento.

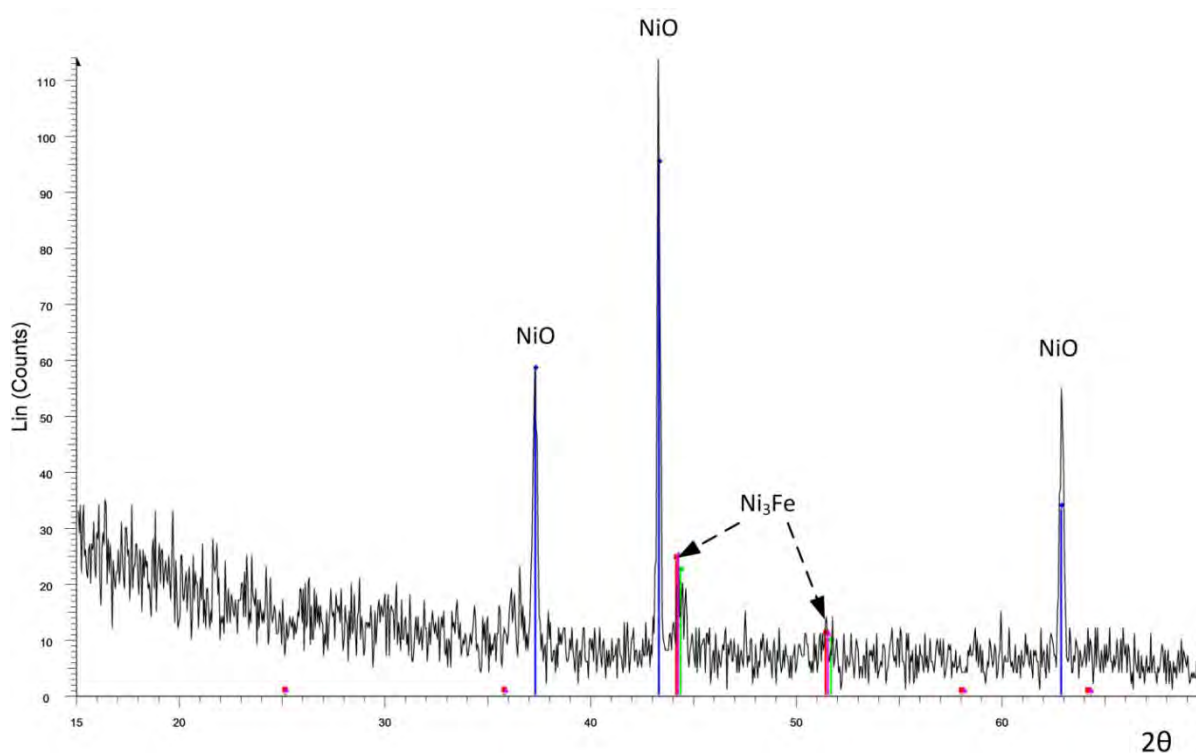


Figura 4.35 Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

El óxido de níquel (NiO) se muestra en el espectro como formación mayoritaria en la superficie del recubrimiento, además se detecta la awaruita (Ni_3Fe), que es una fase de hierro. En el espectro de difracción de rayos X hay picos que corresponden a la formación de fase estable de Ni_3Fe debido a una descomposición espinoidal.

La presencia de Ni_3Fe indica que los iones del Fe se han difundido desde el material base a través del recubrimiento y ha reaccionado con el Ni. Las diferentes fases cristalinas se recogen de forma resumida en Tabla 4.12.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruita (Ni_3Fe)	Nicromita (NiCr_2O_4)	Alúmina (Al_2O_3)	Níquel Zirconio (ZrNi_2)	Hierro Níquel (FeNi_3)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO_4)
60%NiCrAlY+ 40%ZrO ₂	✓	✓					

Tabla 4.12. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.4.6.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROANÁLISIS

4.4.6.3.a. Estudio micrográfico de las fases

Las micrográficas MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se presentan en la Figura 4.36 y la Figura 4.37

La zona entre el metal base y la capa más externa del recubrimiento se representa por la micrografía de la Figura 4.36b, donde se aprecia que las fases metálicas de Ni-Cr (puntos 5, 8 y 9 de la Figura 4.37b, gris muy claro) están rodeadas por óxidos de Al-Cr-Ni (puntos 5 de Figura 4.36b y punto 10 de la Figura 4.37b, gris medio) y por Al₂O₃ (punto 4 de la Figura 4.37b, negro).

La Al₂O₃ añadida como refuerzo se distribuye de forma dispersa en el recubrimiento y se presenta en diferentes tamaños. La presencia de óxidos de Al-Cr-Ni puede ser reducida por la formación de Al₂O₃, además se sitúa alrededor de las fases metálicas de Ni-Cr protegiéndolas de la oxidación.

La zirconia (ZrO₂) (punto 1 de la Figura 4.37b, gris muy claro) se identifica en la Figura 4.37a y, con más detalle, en la Figura 4.37b. El Zr se observa junto con el Y, compartiendo posición en los mapas de rayos X de la Figura 4.39d y la Figura 4.39g. Alrededor de la ZrO₂, y también en zonas de tamaño reducido de su interior, se identifica la formación de Al₂O₃ (punto 4 de la Figura 4.37b, negro). Los óxidos de Zr-Ni-Al-Cr también se sitúan alrededor de la ZrO₂ (punto 7 de la Figura 4.37b, gris oscuro) así como las fases metálicas de Ni-Cr (puntos 3, 5 y 6 de la Figura 4.37b, gris claro).

En la zona más superficial del recubrimiento, el óxido de níquel (NiO) (punto 1 de la Figura 4.36a, gris medio), no forma una capa continua, tal como se observa en la micrografía de la Figura 4.36a. En la zona más externa del recubrimiento también aparecen óxidos de Ni-Cr-Al (punto 2 de la Figura 4.36a, gris oscuro). Esta capa recubre a las fases metálicas de Ni-Cr (punto 4 de la Figura 4.36a, gris claro) más cercanas a la superficie.

Spectrum	O	Al	Cr	Ni	Y
1	8.38		0.81	38.08	
2	12.53	5.48	8.15	21.86	
3	14.34	4.11	16.32	13.98	
4	1.08	0.44	7.66	42.62	
5	16.40	12.66	12.33	5.50	1.10

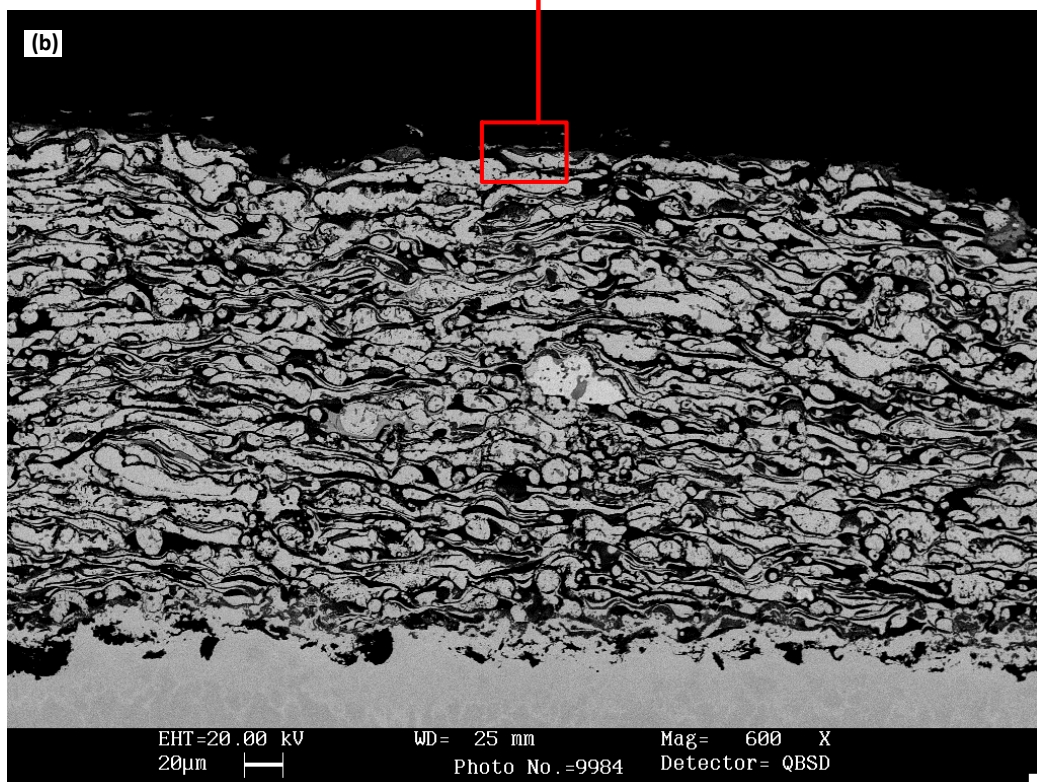
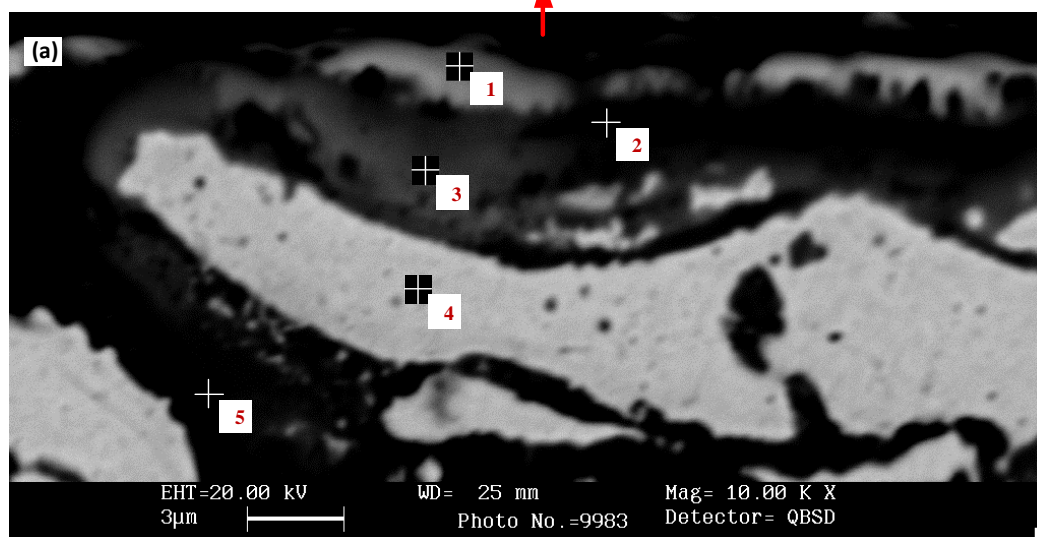


Figura 4.36. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

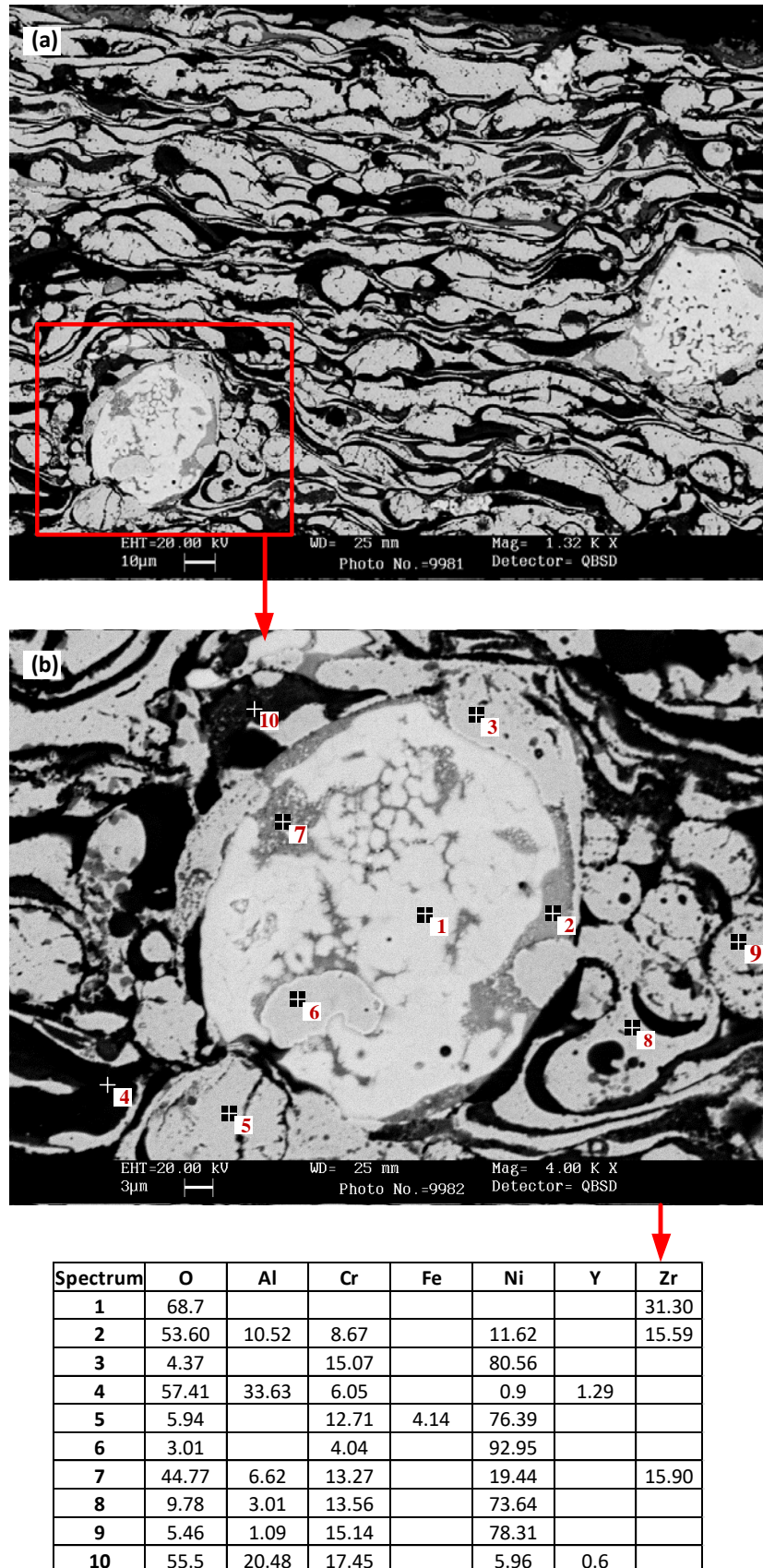


Figura 4.37. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.4.6.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

Las micrografías de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al_2O_3 + 30% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se definen en la Figura 4.38, la Figura 4.39 y la Figura 4.40.

Tal como se describe en la Figura 4.38b, la Al_2O_3 y los óxidos de Al-Cr-Ni rodean parcialmente las fases metálicas Ni-Cr. La Al_2O_3 se distribuye en forma de red y protege las fases metálicas Ni-Cr contra la oxidación y puede actuar como barrera de difusión del Fe desde el sustrato hacia el interior del recubrimiento.

El zirconio se identifica en la Figura 4.38d y la Figura 4.39d, el cual coincide en la misma posición que el itrio (Figura 4.38c y Figura 4.39g), lo cual representa la zirconia (ZrO_2) estabilizada de con óxido de itrio (Y_2O_3). La estructura cristalina de óxido de zirconio se vuelve estable a temperatura ambiente por la adición de óxido de itrio. La ZrO_2 también está envuelta por Al_2O_3 , óxidos de Ni-Cr-Al y fases metálicas de Ni-Cr. Por otra parte, la ZrO_2 forma una capa discontinua en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, tal como se puede apreciar en la Figura 4.40h.

Es también en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, representada por la micrografía de la sección transversal y los mapas de rayos X de la Figura 4.40, donde se observa que la combinación del oxígeno (Figura 4.40f) con el Cr (Figura 4.40g) forma capas de Cr_2O_3 que actúan como una primera barrera de difusión del Fe.

Finalmente, El Fe (Figura 4.40e) se difunde desde el metal base hacia el exterior del recubrimiento, tal como indica su presencia en las fases metálicas de Ni-Fe. El espesor medio alcanzado por la difusión del Fe es también de aproximadamente 30 μm .

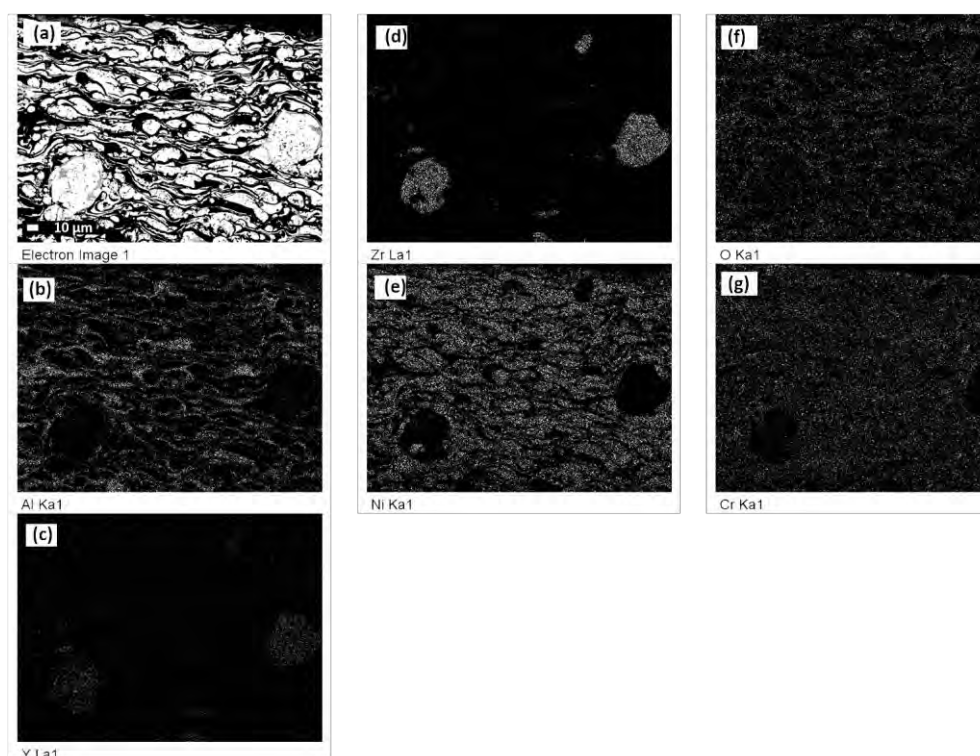


Figura 4.38. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

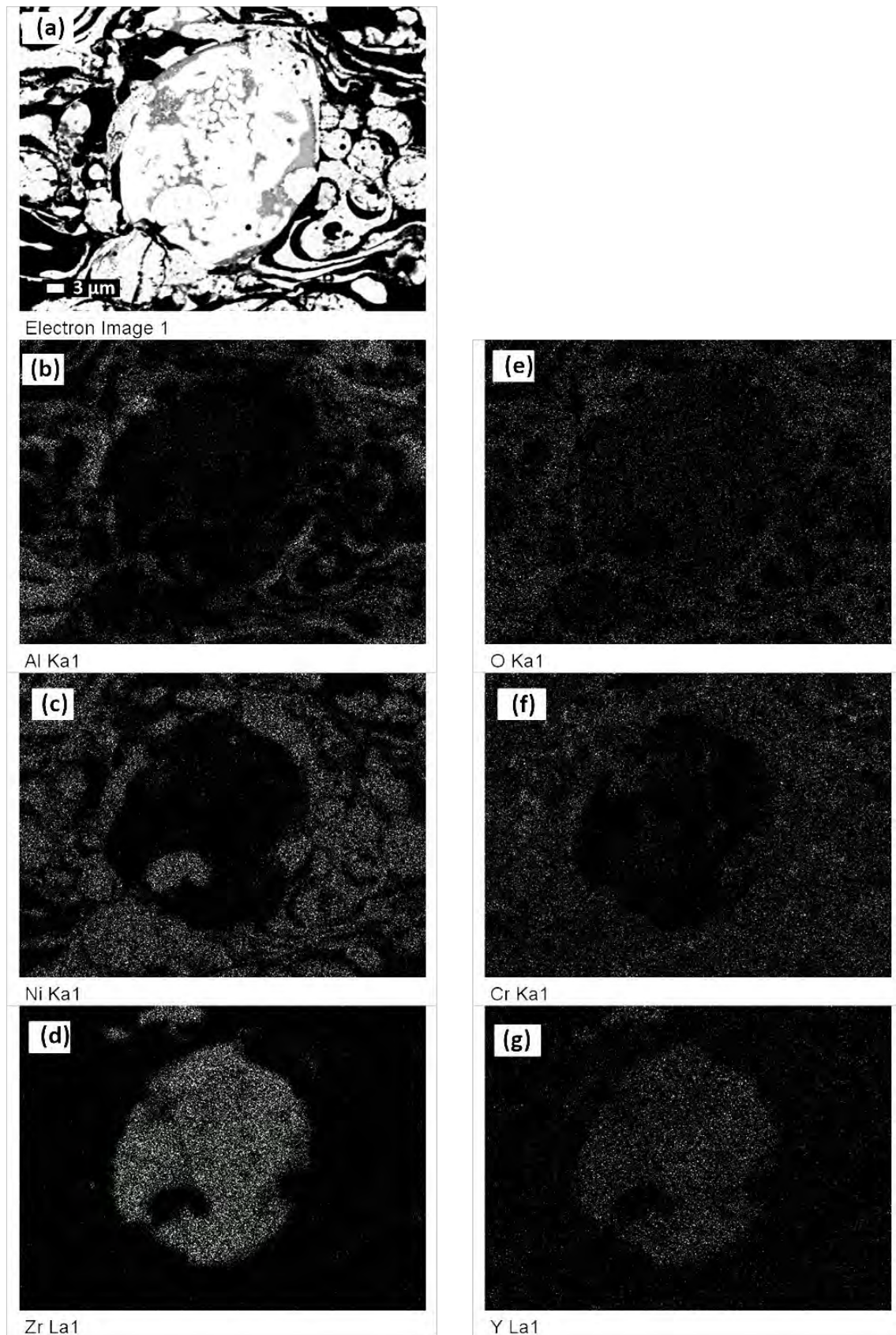


Figura 4.39. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

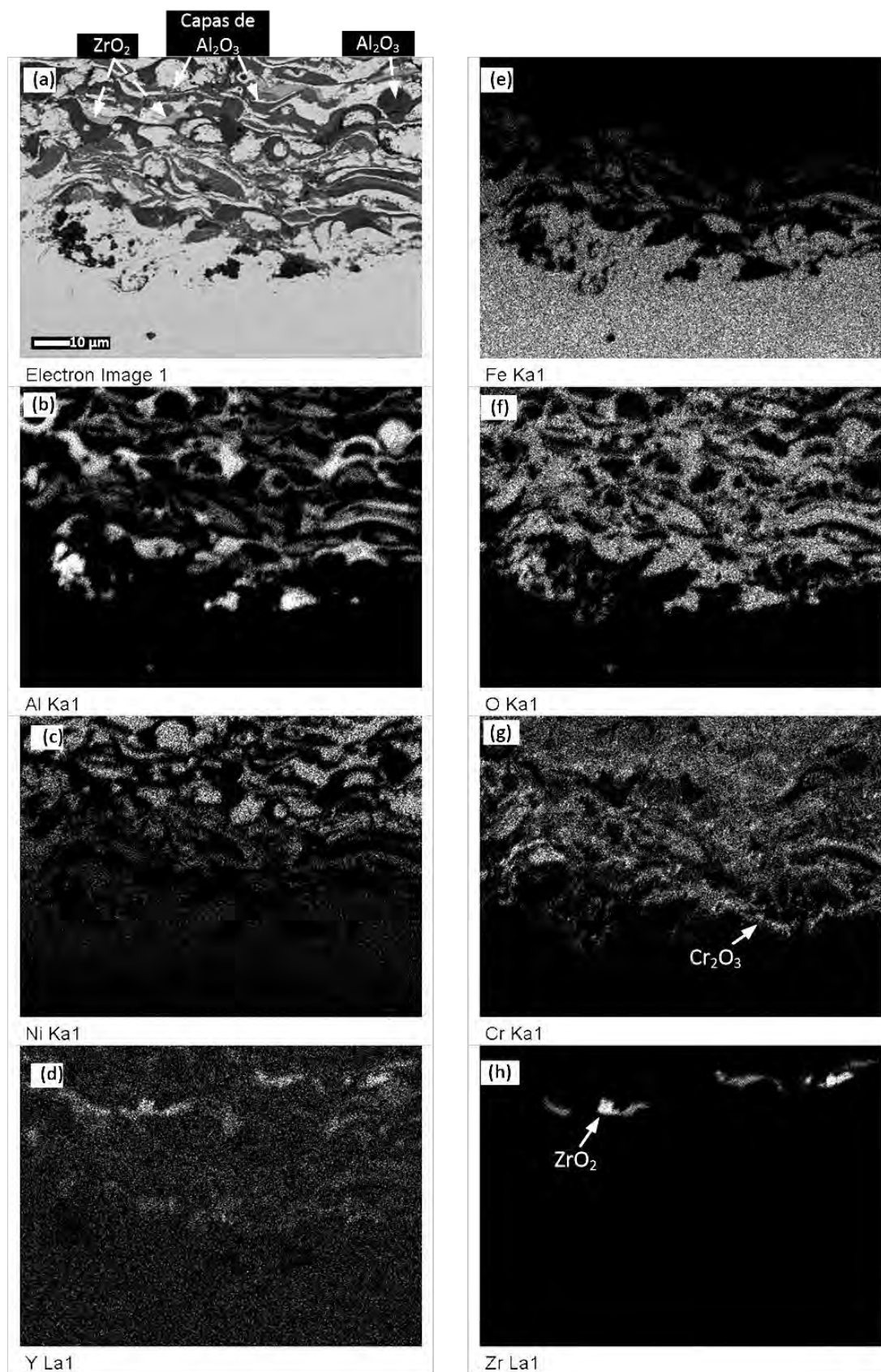


Figura 4.40. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO₂, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.4.7. COMPARATIVA COMPORTAMIENTO RECUBRIMIENTOS NiCrAlY A OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS

4.4.7.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La comparativa de la cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento NiCrAlY con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al_2O_3 y ZrO_2 dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110, se recoge en la Figura 4.41. La muestra del recubrimiento **60% NiCrAlY + 40% ZrO_2** , de entre las 6 curvas, es la que presenta mayor amortiguación a partir del periodo de transición.

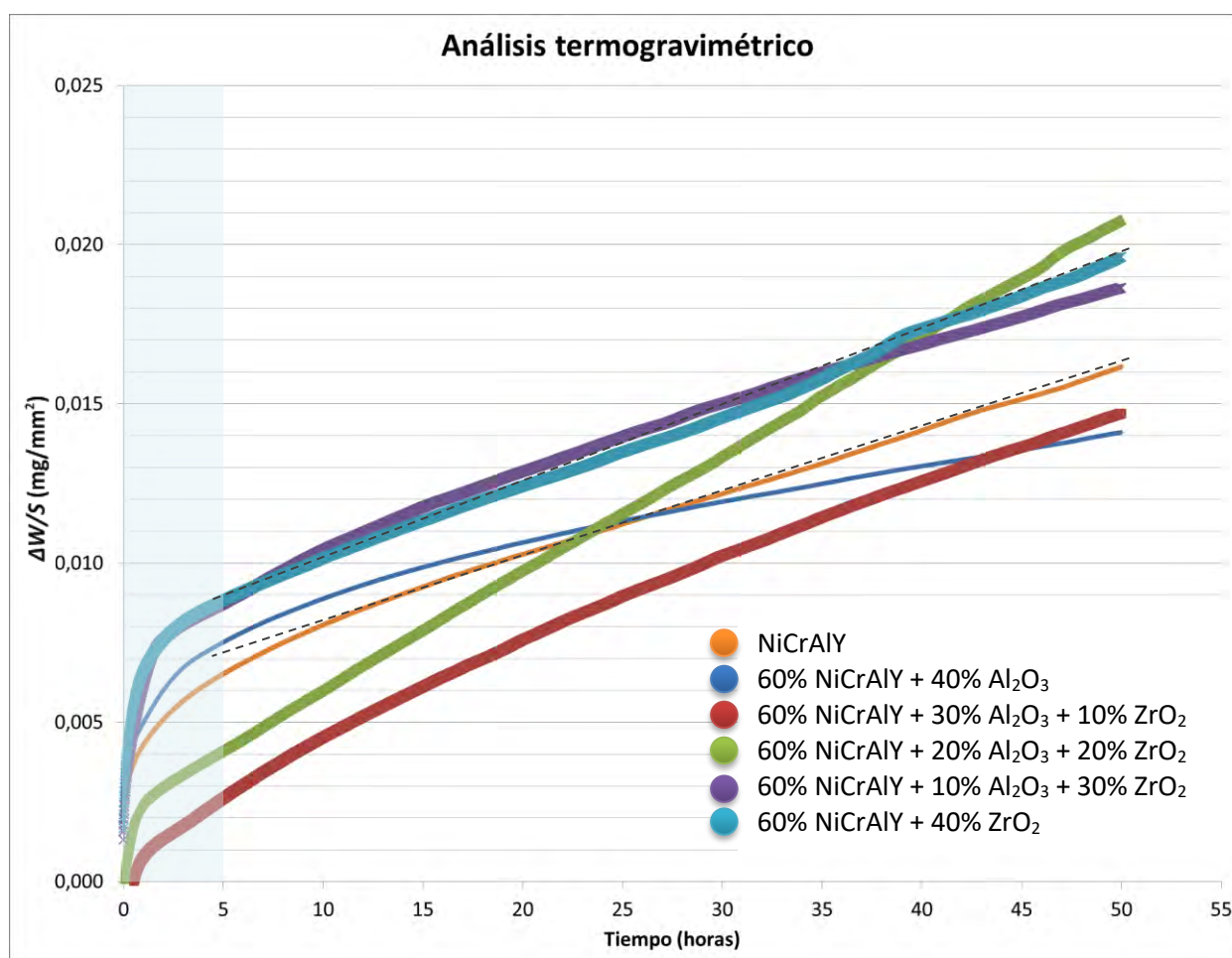


Figura 4.41. Comparativa de la cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento NiCrAlY con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al_2O_3 y ZrO_2 dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110.

La comparativa del valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento NiCrAlY con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al_2O_3 y ZrO_2 dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110, se muestra en la Tabla 4.13.

La muestra de **60% NiCrAlY + 40% ZrO₂**, de entre todas ellas, es la que presenta el menor valor de $K_p = 1,34 \cdot 10^{-9}$ y el menor valor de $K_l = 4 \cdot 10^{-8}$.

Recubrimiento	K_p [mg ² ·(mm ⁻⁴ ·s ⁻¹)]	K_l [mg ² ·(mm ⁻⁴ ·s ⁻¹)]
NiCrAlY	$1,45 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-8}$
60% NiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃	$1,34 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$
60% NiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂	$9,80 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-8}$
60% NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
60% NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂	$2,10 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-8}$
60% NiCrAlY + 40% ZrO ₂	$2,14 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-8}$

Tabla 4.13. Comparativa del valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento NiCrAlY con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al₂O₃ y ZrO₂ dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110.

4.4.7.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La comparativa de las fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento NiCrAlY con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al₂O₃ y ZrO₂ dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110, se muestra en la Tabla 4.14. El óxido de níquel se identifica en todos los recubrimientos, mientras que la Al₂O₃ solamente se identifica en el recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al₂O₃ y el ZrNi₂ solamente en el recubrimiento 60%NiCrAlY + 30%Al₂O₃ + 10%ZrO₂.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruita (Ni ₃ Fe)	Nicromita (NiCr ₂ O ₄)	Alúmina (Al ₂ O ₃)	Níquel Zirconio (ZrNi ₂)	Hierro Níquel (FeNi ₃)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO ₄)
NiCrAlY	✓	✓	✓				
60%NiCrAlY + 40%Al ₂ O ₃	✓	✓	✓	✓			
60%NiCrAlY+ 30%Al ₂ O ₃ +10%ZrO ₂	✓				✓	✓	
60%NiCrAlY+ 20%Al ₂ O ₃ +20%ZrO ₂	✓		✓			✓	✓
60%NiCrAlY+ 10%Al ₂ O ₃ +30%ZrO ₂	✓	✓					
60%NiCrAlY+40%ZrO ₂	✓	✓					

Tabla 4.14. Comparativa de las fases cristalinas formadas en la superficie recubrimiento NiCrAlY con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al₂O₃ y ZrO₂ dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110.

4. 5. RECUBRIMIENTOS CoNiCrAlY

En este apartado se presenta el análisis de los resultados de oxidación a 900 °C de temperatura de los recubrimientos de CoNiCrAlY y sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al_2O_3 y ZrO_2 , dispersas en su matriz.

4.5.1. RECUBRIMIENTO CoNiCrAlY

4.5.1.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La cinética de la oxidación, a 900 °C durante 50 horas, del recubrimiento Co-32%Ni-21%Cr-8%Al-0.5%Y, descrito en el capítulo 2, queda reflejada en la Figura 4.42. En la representación gráfica de ($\Delta W/S$) en función del tiempo (t) según los resultados del ensayo, se pueden distinguir una zona de transición y una zona estable.

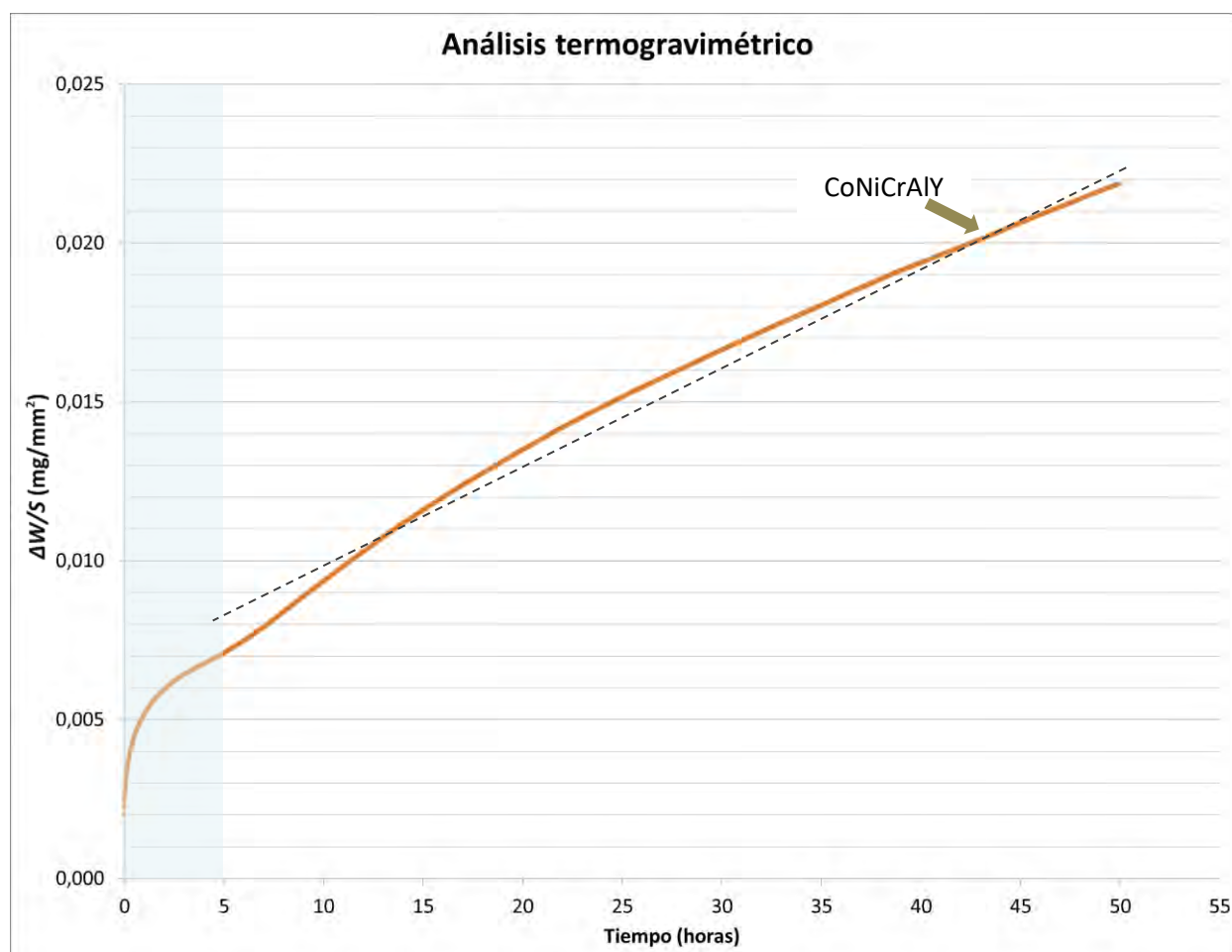


Figura 4.42. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento CoNiCrAlY proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

Ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal fueron realizados a partir del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento CoNiCrAlY. Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se recopilan en la Tabla 4.15.

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
CoNiCrAlY	$2,59 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-8}$

Tabla 4.15. Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento CoNiCrAlY.

4.5.1.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial del recubrimiento CoNiCrAlY después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se presenta en la Figura 4.43. Analizando este difractograma se determinan las fases que se forman en la superficie del recubrimiento.

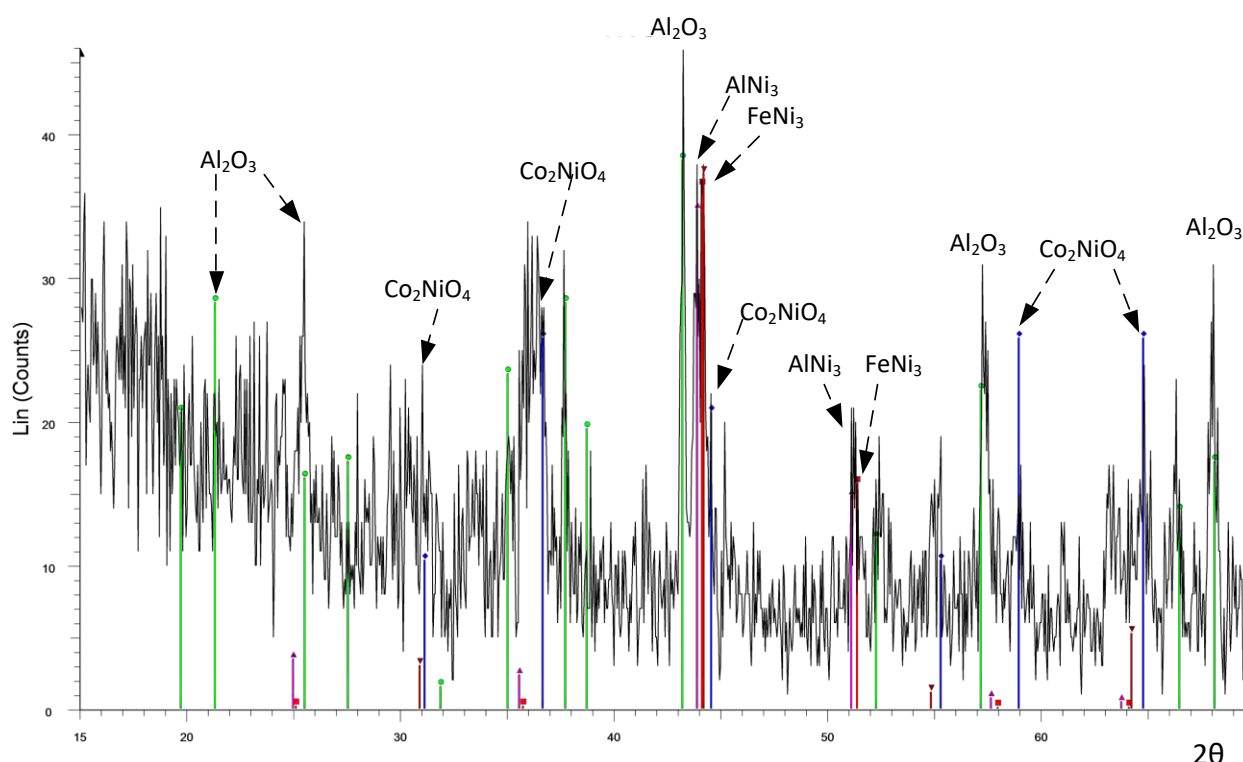


Figura 4.43. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CoNiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

Los patrones de difracción muestran la formación de óxido de cobalto níquel (Co_2NiO_4), compuestos intermetálicos ricos en Al del tipo aluminio-níquel (AlNi_3), que es un compuesto protector de la oxidación, fases metálicas de hierro-níquel (FeNi_3) y alúmina (Al_2O_3). Las diferentes fases cristalinas se muestran de forma resumida en la Tabla 4.16.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruita (Ni_3Fe)	Nicromita (NiCr_2O_4)	Alúmina (Al_2O_3)	Níquel Zirconio (ZrNi_2)	Hierro Níquel (FeNi_3)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO_4)	Óxido de cobalto níquel (Co_2NiO_4)	Aluminio Níquel (AlNi_3)
CoNiCrAlY				✓		✓		✓	✓

Tabla 4.16. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento CoNiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.5.1.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

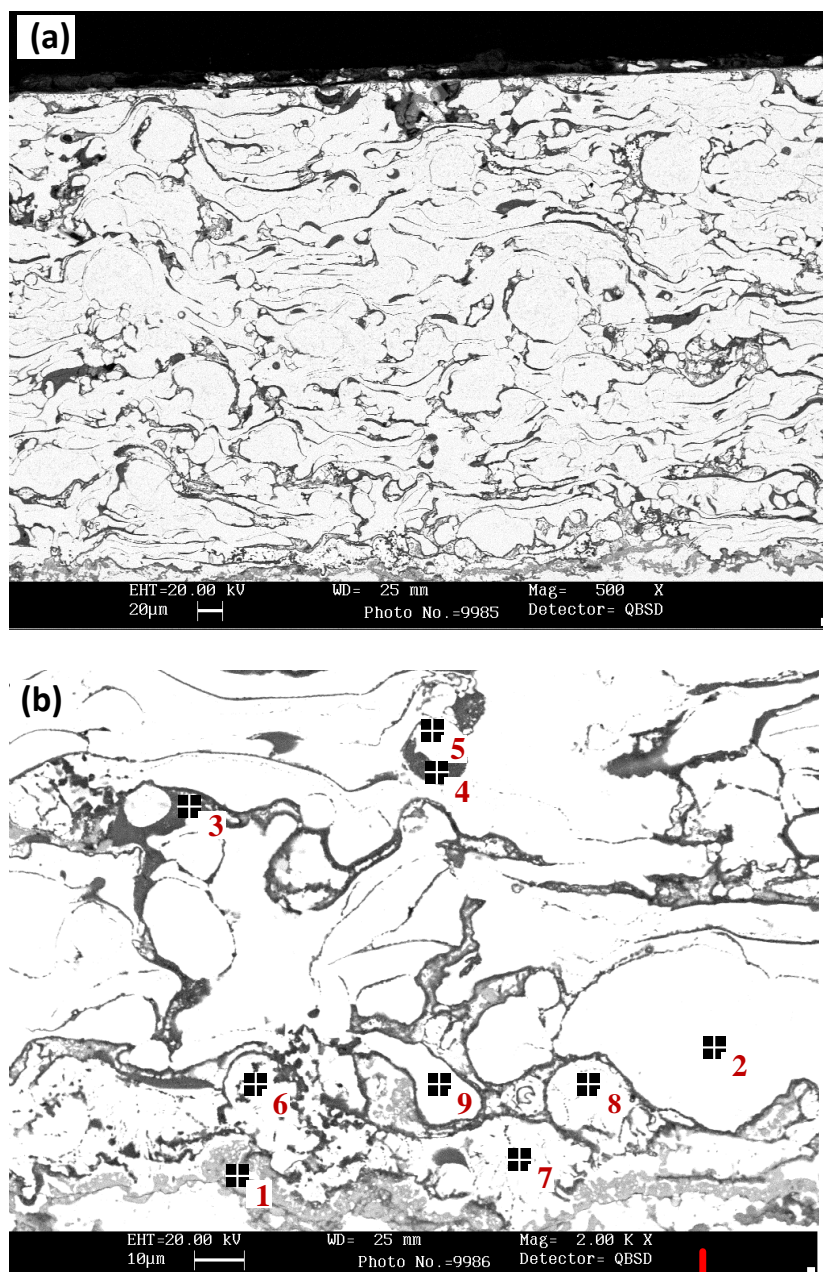
4.5.1.3.a. Estudio micrográfico de las fases

Una serie de micrografías MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento CoNiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se presentan en la Figura 4.44 y la Figura 4.45.

En la zona de interfase sustrato/recubrimiento (Figura 4.44a y Figura 4.44b, en mayor detalle) se distingue una capa de óxido de Cr-Fe (punto 1 de la Figura 4.44b, gris medio), junto con la cual se puede observar la presencia de capas de Cr_2O_3 (Figura 4.47g). A continuación se forman fases metálicas compuestas por Co-Ni-Fe-Cr (puntos 6 y 7 de la Figura 4.44b, gris claro), cuyo contenido en Fe disminuye a medida que nos alejamos en dirección perpendicular del sustrato hacia el exterior del recubrimiento, sin embargo, aumenta a su vez el contenido de Cr, Co y Ni en porcentaje en masa, formando fases metálicas de Co-Ni-Cr-Al (puntos 5 y 9 de la Figura 4.44b, gris muy claro).

La zona comprendida desde el material base hasta la capa más externa del recubrimiento está compuesta mayoritariamente por fases metálicas de Co-Ni-Cr-Al (puntos 2, 5 y 9 de la Figura 4.44b, gris muy claro). Estas fases metálicas aparecen rodeadas de Al_2O_3 en forma de capas alargadas y de diferentes tamaños (puntos 3 y 4 de la Figura 4.44b gris muy oscuro), que protegen a las fases metálicas de la oxidación, tal y como se puede corroborar en los mapas de rayos X de los elementos de la Figura 4.46, la Figura 4.47 y la Figura 4.48.

La zona más externa del recubrimiento está compuesta diferentes clases de óxidos y fases metálicas. Según la Figura 4.45 se pueden distinguir: óxidos de Al-Cr-Co-Ni (punto 2, Figura 4.45b, gris medio), óxidos de Al-Cr (punto 9, Figura 4.45b, gris oscuro), fases metálicas de Co-Ni-Cr-Al (punto 3, Figura 4.45b, gris muy claro) y Al_2O_3 (punto 4, Figura 4.45b, negro). Uno de éstos óxidos puede ser el óxido de cobalto níquel (Co_2NiO_4) identificado en la Figura 4.43. De entre todo ello, las capas compactas de Al_2O_3 y de espesor homogéneo actúan a modo de barrera dificultando la difusión de los iones a su través y proporcionando un buen comportamiento a oxidación.



Spectrum	O	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Y
1	29.25	2.25	37.92	21.74			
2	0.45	3.20	18.66	0.97	35.68	33.75	
3	41.54	36.51	9.61		1.46		3.00
4	40.58	40.18	5.99		1.48	1.28	2.93
5	0.83	3.17	19.65		37.94	31.95	
6		0.74	6.17	27.22	32.82	25.88	
7			2.49	46.39	23.09	20.17	
8	8.42	8.49	3.39	43.01	16.41	13.31	
9	1.16	2.41	19.40	1.69	36.44	31.24	

Figura 4.44. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento CoNiCrAlY, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

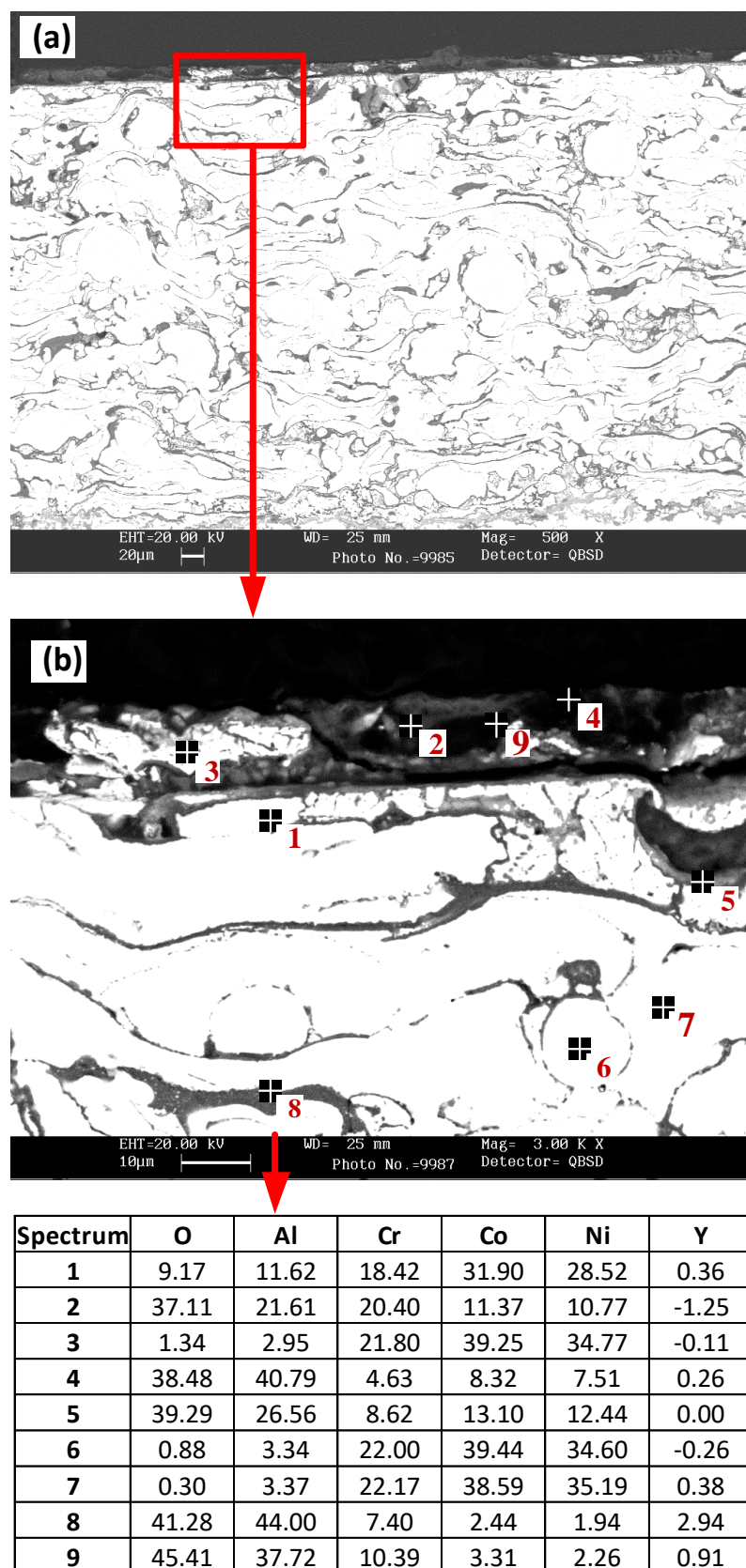


Figura 4.45. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento CoNiCrAlY, en la zona más externa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas. .

4.5.1.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

Las micrografías de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento CoNiCrAlY, donde se muestra la distribución de los distintos elementos a lo largo del recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se recogen en la Figura 4.46, Figura 4.47 y la Figura 4.48.

En la zona de interfase sustrato/recubrimiento (Figura 4.47), se puede distinguir la formación de una capa de Cr_2O_3 , tomando como referencia la distribución del Cr (Figura 4.46g y Figura 4.47g) y del oxígeno (Figura 4.46f y Figura 4.47f). Junto a ella se forma un óxido rico en Cr, en combinación con Fe y Al.

El Fe se difunde alcanzando un espesor superior a 50 μm a través del recubrimiento, tal como se puede comprobar en la Figura 4.46e y la Figura 4.47e. El Fe se combina formando fases metálicas compuestas por Co-Ni-Fe-Cr.

Según la distribución del oxígeno (Figura 4.46f y Figura 4.48e) y del aluminio (Figura 4.46b y Figura 4.48b) de los mapping de la Figura 4.46 y Figura 4.48, se observa que, la Al_2O_3 rodea parcialmente las fases metálicas Co-Cr-Ni-Al, evitando su oxidación. Además, en la zona más externa del recubrimiento se forma una capa continua de Al_2O_3 que puede actuar de barrera protectora, evitando la difusión de los iones a través del recubrimiento y la oxidación de las fases metálicas.

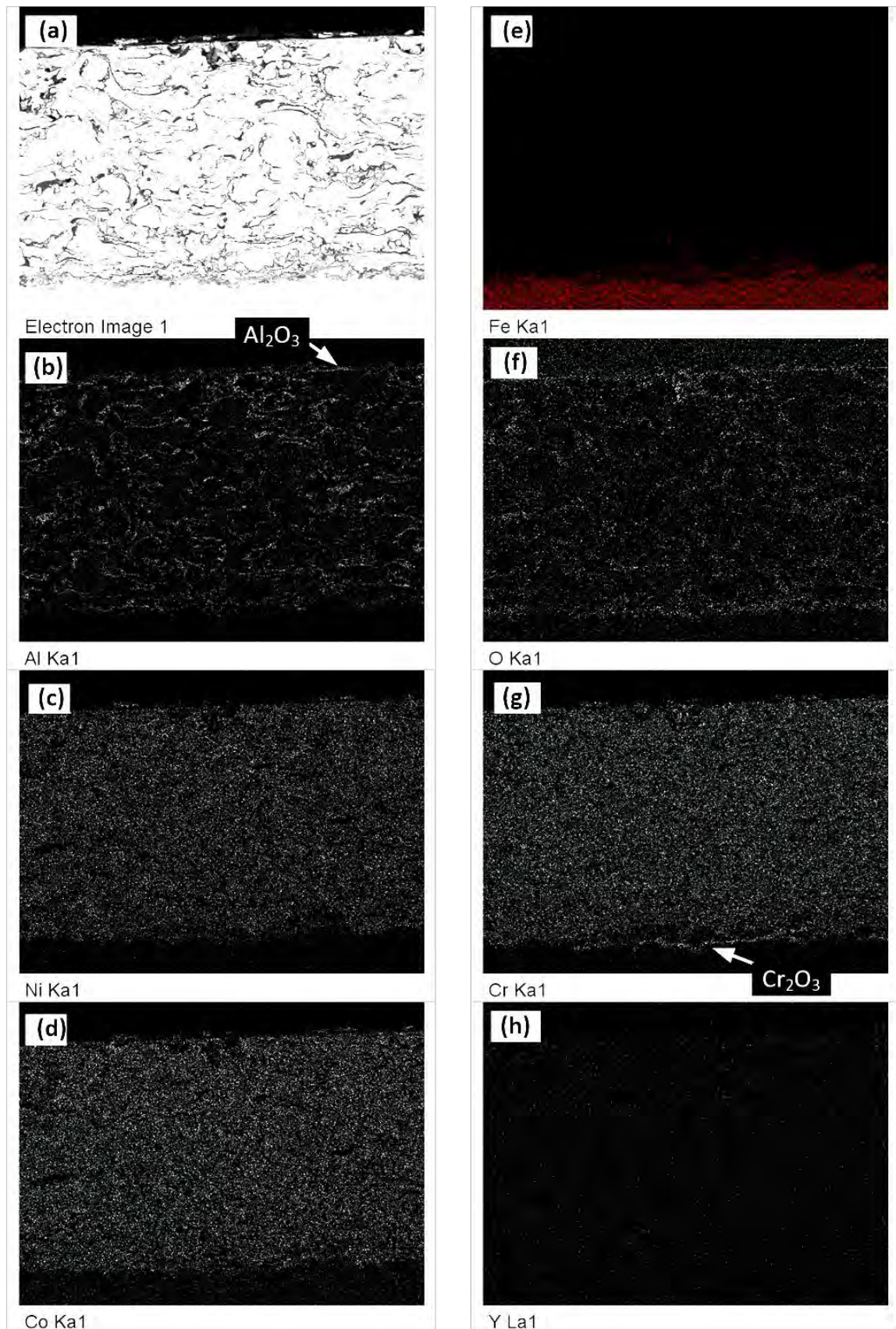


Figura 4.46. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento CoNiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

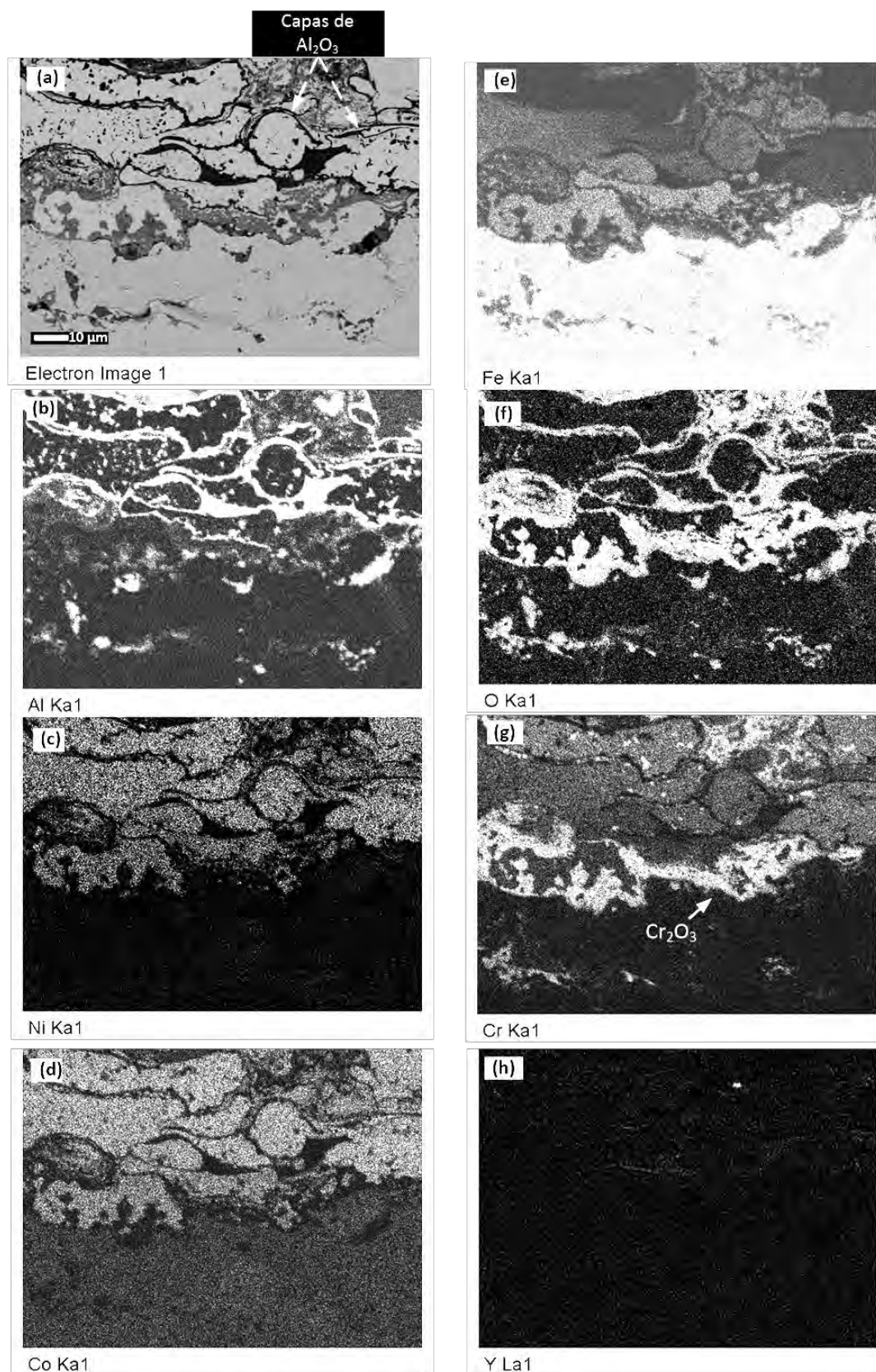


Figura 4.47. Micrografía sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento CoNiCrAlY, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

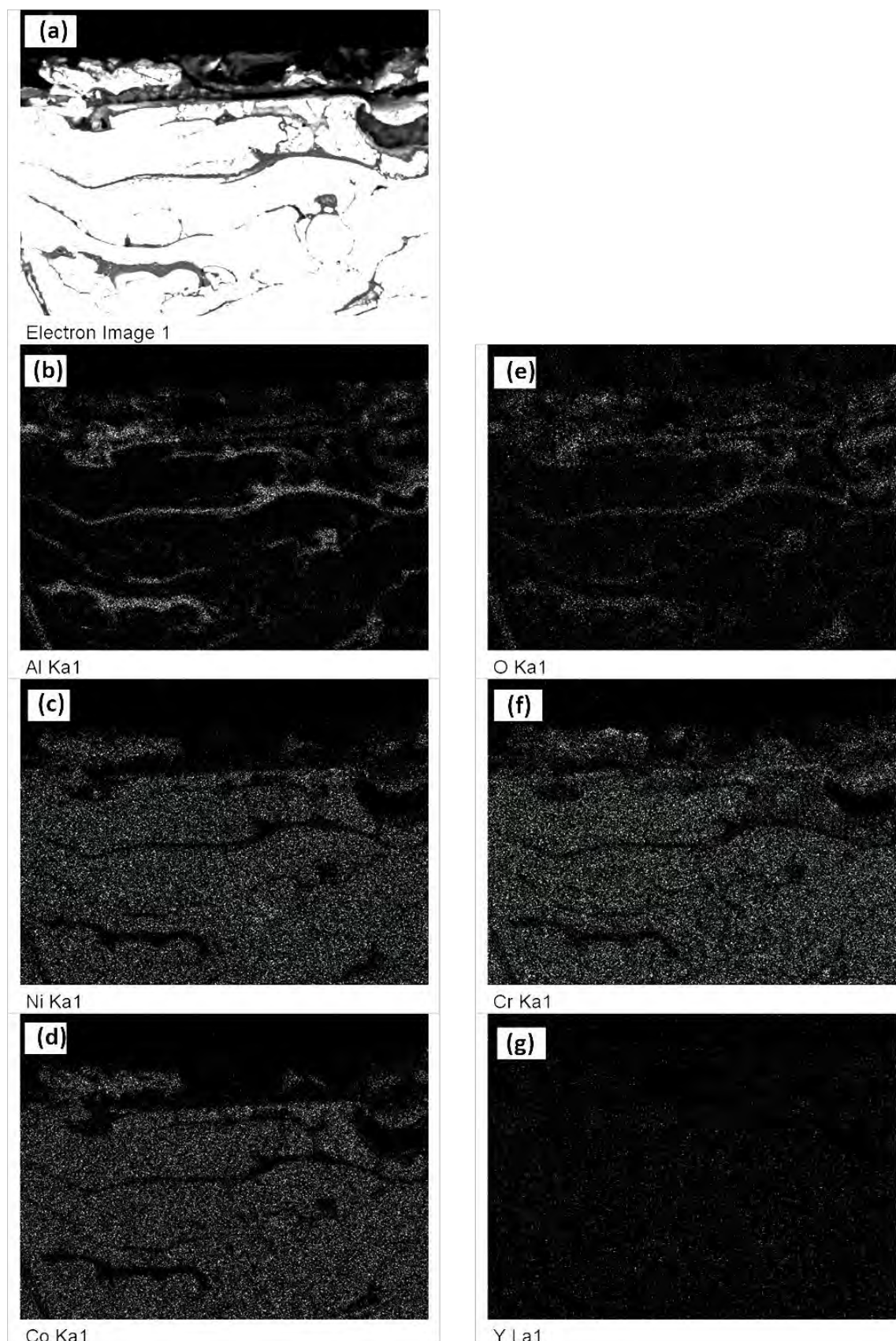


Figura 4.48. Micrografía sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento CoNiCrAlY, en la zona más externa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.5.2. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlY + 40% Al₂O₃

4.5.2.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La cinética de la oxidación del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al₂O₃ se analiza en este apartado. La Figura 4.49 muestra la representación gráfica de ($\Delta W/S$) en función del tiempo (t) según los resultados del ensayo llevado a cabo a 900 °C durante 50 horas, donde se puede distinguir una zona de transición y una zona estable.

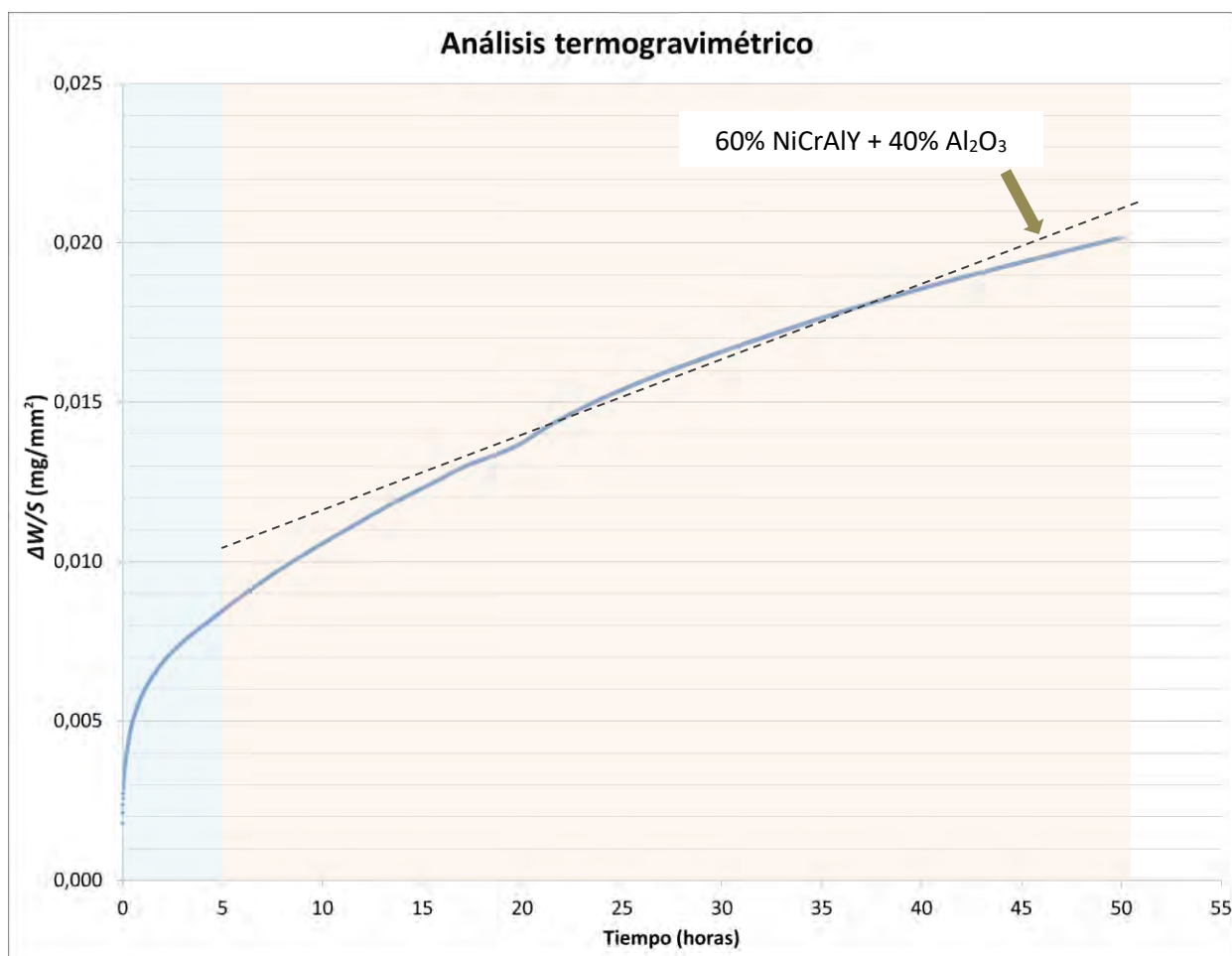


Figura 4.49. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al₂O₃ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

A partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al₂O₃ se realizaron ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal. Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se recogen en la Tabla 4.17

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
60% CoNiCrAlY + 40% Al_2O_3	$2,51 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-8}$

Tabla 4.17. Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al_2O_3 .

4.5.2.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El análisis de los patrones de difracción de rayos X permite determinar las fases que se forman en la superficie del recubrimiento. El espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al_2O_3 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se representa en la Figura 4.50.

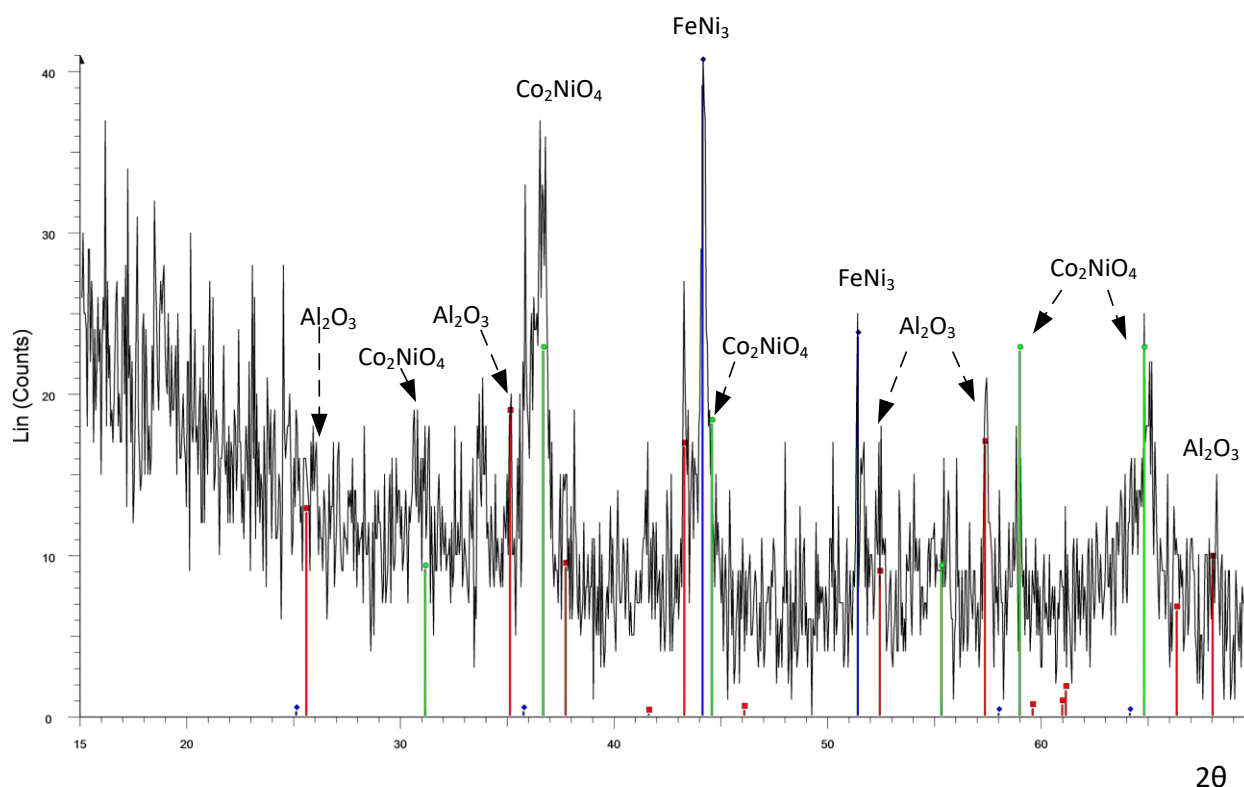


Figura 4.50. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al_2O_3 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

El espectro muestra la formación de óxido de cobalto níquel (Co_2NiO_4), fases de hierro-níquel (FeNi_3) y alúmina (Al_2O_3), aunque no se detectan compuestos intermetálicos ricos en Al, del tipo aluminio-níquel (AlNi_3) como en el caso del recubrimiento CoNiCrAlY. Las diferentes fases cristalinas se muestran de forma resumida en la Tabla 4.18.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruita (Ni ₃ Fe)	Nicromita (NiCr ₂ O ₄)	Alúmina (Al ₂ O ₃)	Níquel Zirconio (ZrNi ₂)	Hierro Níquel (FeNi ₃)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO ₄)	Óxido de cobalto níquel (Co ₂ NiO ₄)	Aluminio Níquel (AlNi ₃)
60%CoNiCrAlY + 40%Al ₂ O ₃				✓		✓		✓	

Tabla 4.18. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al₂O₃, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.5.2.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

4.5.2.3.a. Estudio micrográfico de las fases

Las micrografías MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al₂O₃, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se presentan en la Figura 4.51, Figura 4.52 y la Figura 4.53.

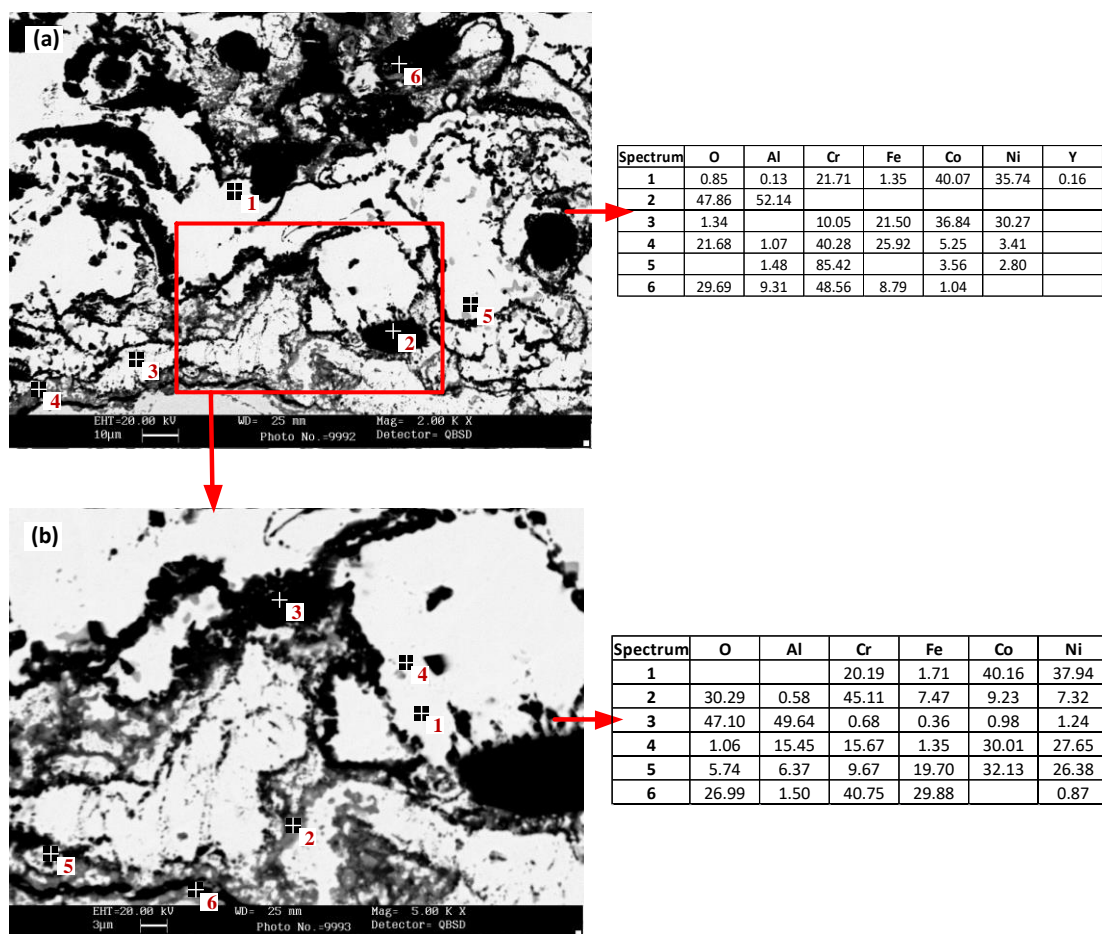


Figura 4.51. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al₂O₃, de la zona de interfase material base/sustrato, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

En la zona de interfase sustrato/recubrimiento (Figura 4.51a y Figura 4.51b, en mayor detalle) se distingue una capa casi continua formada por Cr_2O_3 (punto 4 de la Figura 4.51a, gris medio) junto con una capa de óxido de Cr-Fe (punto 6 de la Figura 4.51b, gris medio) que se ha formado sobre la superficie del material sustrato. A continuación se forman fases metálicas compuestas por Co-Ni-Fe-Cr (punto 3 de la Figura 4.51a y punto 5 de la Figura 4.51b, gris claro), cuyo contenido en Fe disminuye a medida que nos alejamos en dirección perpendicular del sustrato hacia el exterior del recubrimiento, sin embargo, aumenta a su vez el contenido de Cr, Co y Ni en porcentaje en masa, formando fases metálicas de Co-Ni-Cr-Al (punto 1 de la Figura 4.51a, gris muy claro).

La zona comprendida desde el material base hasta la capa más externa del recubrimiento, según representa la Figura 4.52, está compuesta mayoritariamente por fases metálicas de Co-Ni-Cr-Al (punto 1 de la Figura 4.51a, gris muy claro). Estas fases metálicas están rodeadas de Al_2O_3 en forma de capas alargadas y de diferentes tamaños (punto 3 de la Figura 4.51b, negro), que protege de la oxidación a las fases metálicas, como se corrobora en los mapas de rayos X de los elementos de la Figura 4.54. La Al_2O_3 (negro), tal como se puede observar en la Figura 4.52, se distribuye en el recubrimiento de forma dispersa, en diferentes tamaños

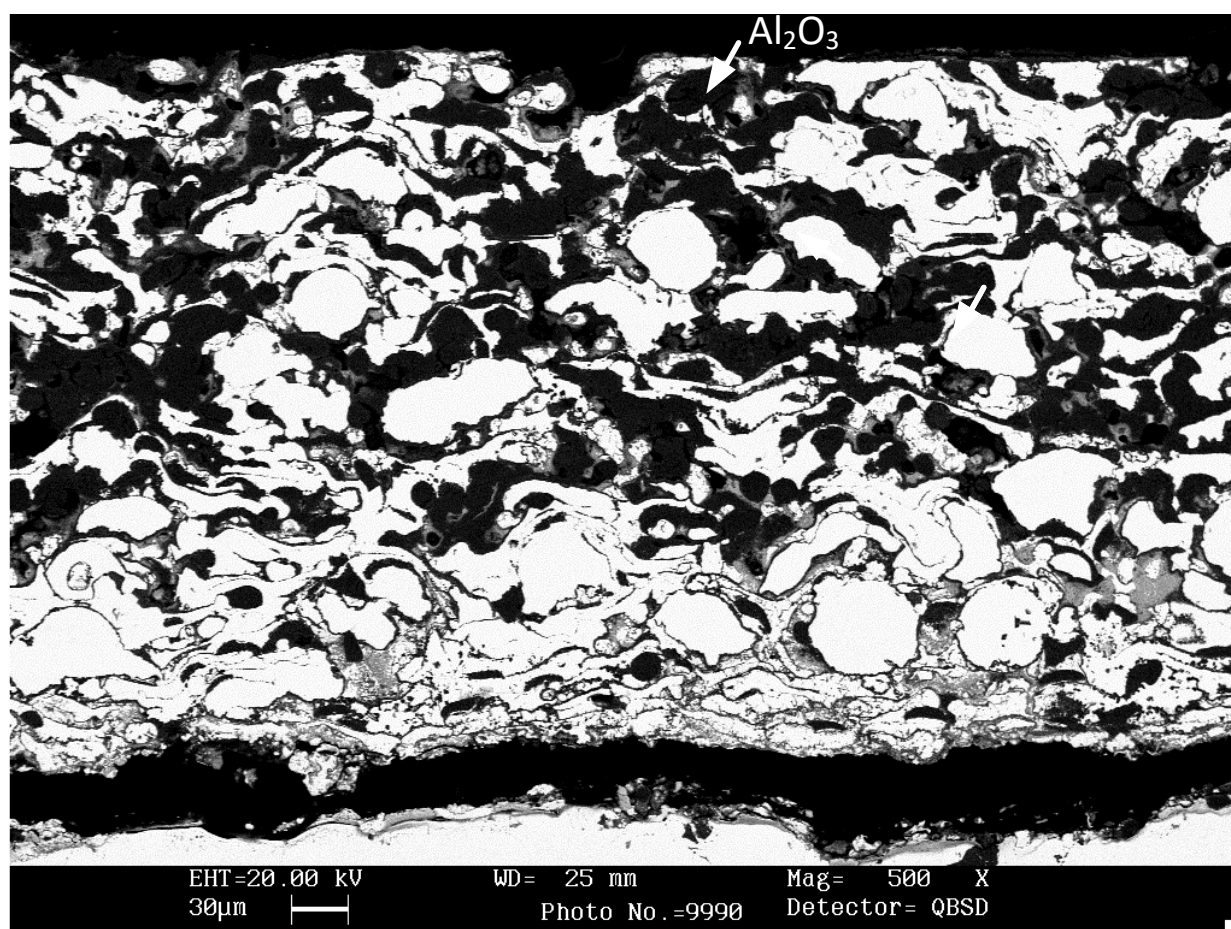


Figura 4.52. Micrografía MEB de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al_2O_3 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

La capa más externa del recubrimiento está compuesta por óxidos de Al-Cr-Co-Ni (punto 3, Figura 4.53, gris medio), óxidos de Ni-Co (punto 4, Figura 4.53, gris oscuro), fases metálicas de Co-Ni-Cr-Al (punto 1, Figura 4.53, gris muy claro) y Al_2O_3 (punto 2, Figura 4.53, negro). Uno de éstos óxidos puede ser óxido de cobalto níquel (Co_2NiO_4) identificado en la Figura 4.50.

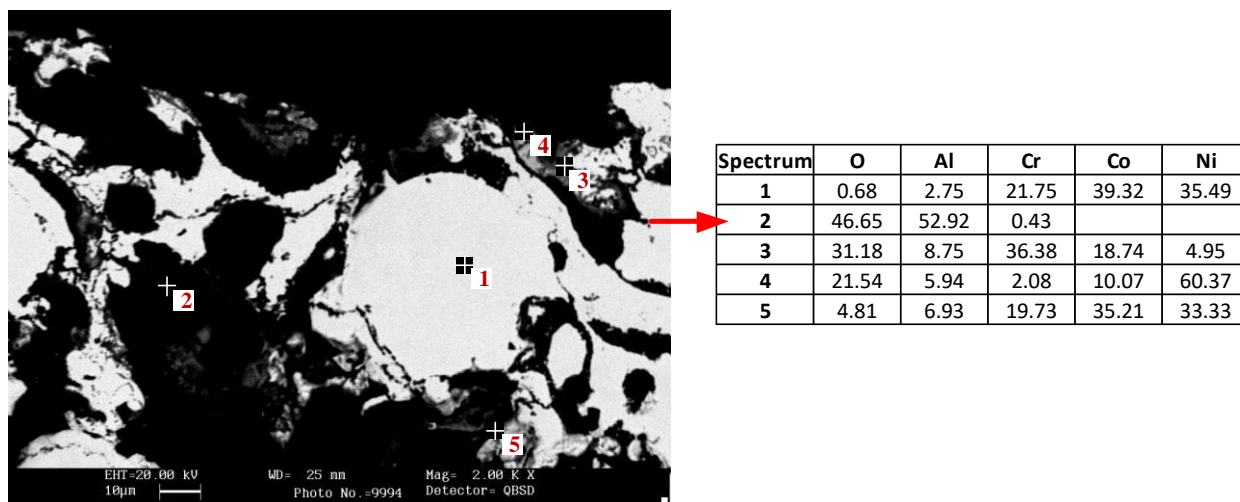


Figura 4.53. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal de la zona más exterior del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al_2O_3 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.5.2.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

Las micrografías de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al_2O_3 , donde se muestra la distribución de los distintos elementos a lo largo del recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se recogen en la Figura 4.54 y la Figura 4.55.

Tal como se puede observar en la distribución del Al (Figura 4.54b, Figura 4.55b) y la distribución del oxígeno (Figura 4.54f, Figura 4.55f), la Al_2O_3 rodea parcialmente las fases metálicas Co-Ni-Cr-Al, protegiéndolas de la oxidación.

En la zona de interfase (Figura 4.55), y en dirección paralela a su superficie, según la distribución del Cr (Figura 4.54g, Figura 4.55g) y del oxígeno (Figura 4.54f, Figura 4.55f) se puede distinguir la formación de una capa de Cr_2O_3 . Junto a ella se forma un óxido rico en Cr en combinación con Al y Fe.

El Fe se difunde a través del recubrimiento llegando a alcanzar un espesor máximo de 20 μm según la Figura 4.55e. El Fe está presente en las fases metálicas compuestas por Fe-Co-Ni-Cr tal como se ha analizado anteriormente. La adición de 40% de Al_2O_3 a la aleación comercial de CoNiCrAlY ha supuesto una disminución de la difusión del Fe de aproximadamente 20 μm de espesor respecto al recubrimiento CoNiCrAlY.

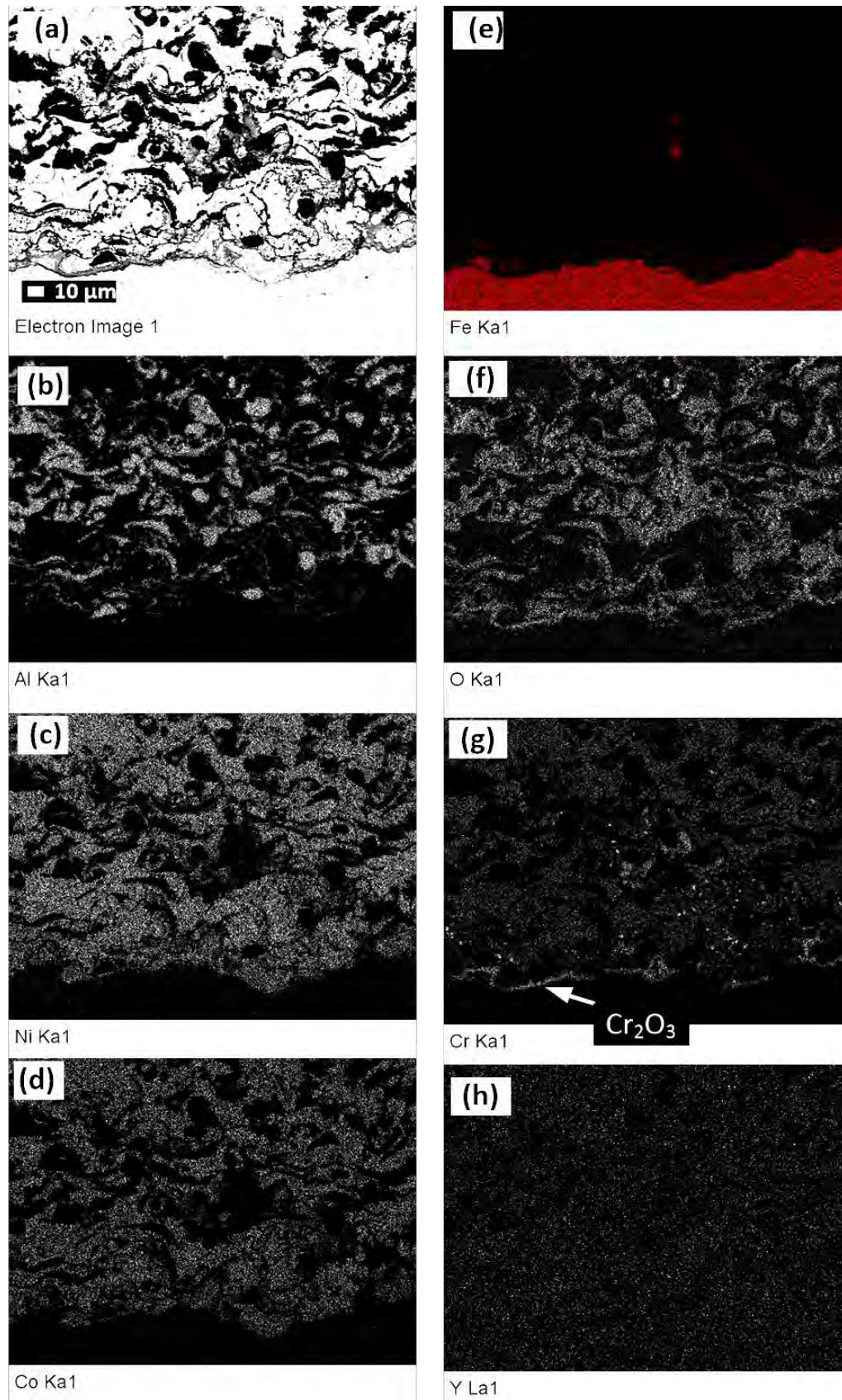


Figura 4.54. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al₂O₃, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

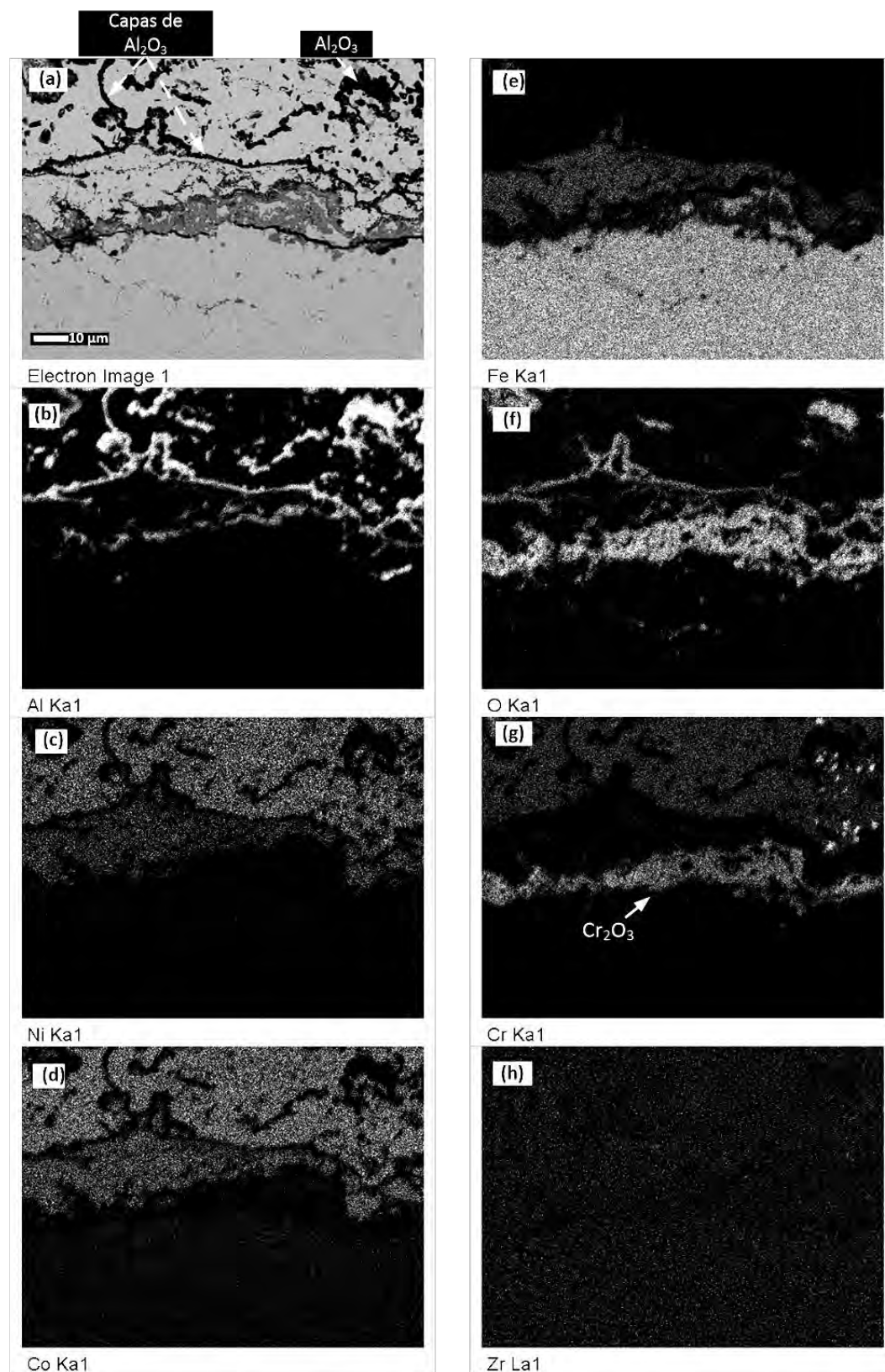


Figura 4.55. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al_2O_3 , en la zona de interfase, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.5.3. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂

4.5.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La cinética de la oxidación, a 900 °C durante 50 horas, del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂, se analiza en este apartado. La Figura 4.56 representa la gráfica de ($\Delta W/S$) en función del tiempo (t) según los resultados del ensayo, donde se pueden distinguir una zona de transición y una zona estable.

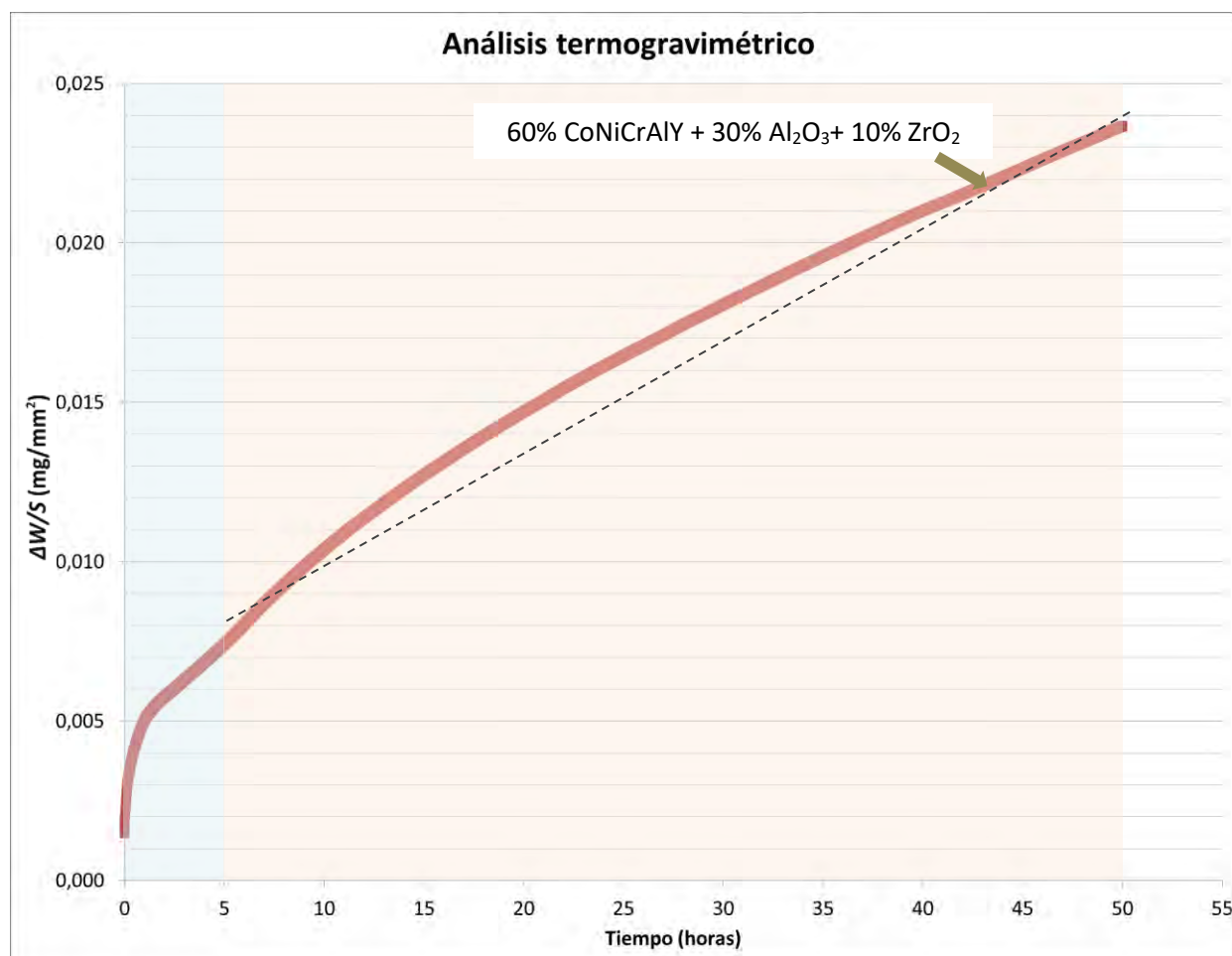


Figura 4.56. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

A partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂, se realizaron ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal. Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la Tabla 4.19

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
60% CoNiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2	$3,05 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4.19. Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 .

4.5.3.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se representa en la Figura 4.57. Analizando este difractograma se determinan las fases que se forman en la superficie del recubrimiento.

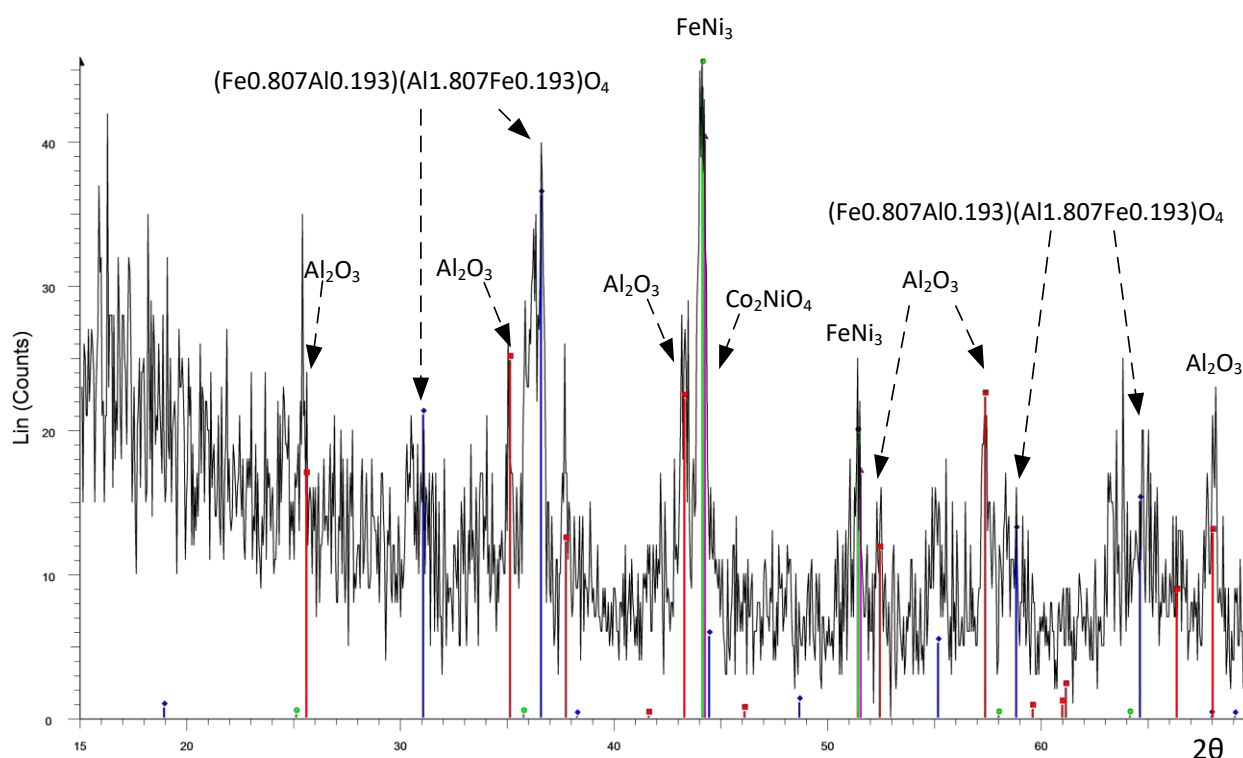


Figura 4.57. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

El espectro muestra la formación de óxido de cobalto níquel (Co_2NiO_4) en la superficie del recubrimiento. La espinela de Co_2NiO_4 es un óxido de metal de transición, con aplicaciones diversas debido a sus propiedades útiles, como magnéticas, eléctricas, catalizador, etc.

Además se detectan fases de hierro-níquel (FeNi_3), hercinita ($\text{Fe}_{0.807}\text{Al}_{0.193}(\text{Al}_{1.807}\text{Fe}_{0.193})\text{O}_4$) y alúmina (Al_2O_3), aunque no se detectan compuestos intermetálicos ricos en Al del tipo aluminio-níquel (AlNi_3) como en el caso del recubrimiento CoNiCrAlY . Las diferentes fases cristalinas se muestran de forma resumida en la Tabla 4.20.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruita (Ni_3Fe)	Nicromita (NiCr_2O_4)	Alúmina (Al_2O_3)	Níquel Zirconio (ZrNi_2)	Hierro Níquel (FeNi_3)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO_4)	Óxido de cobalto níquel (Co_2NiO_4)	Aluminio Níquel (AlNi_3)	hercinita ($\text{Fe}_{0.807}\text{Al}_{0.193}(\text{Al}_{1.807}\text{Fe}_{0.193})\text{O}_4$)
60% CoNiCrAlY + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2				✓		✓		✓		✓

Tabla 4.20. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.5.3.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

4.5.3.3.a. Estudio micrográfico de las fases

El estudio de las micrografías MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se muestran en la Figura 4.58 y la Figura 4.59.

Una capa casi continua formada por Cr_2O_3 (Figura 4.61g) se distingue en la zona de interfase sustrato/recubrimiento (Figura 4.58a y Figura 4.58b, en mayor detalle). En esta zona se identifica también una capa de óxido de Cr-Fe (puntos 4 y 5 de la Figura 4.58b, gris medio). A continuación se forman fases metálicas compuestas por Co-Ni-Fe-Cr (Figura 4.60), cuyo contenido en Fe disminuye a medida que nos alejamos en dirección desde el sustrato hacia el exterior del recubrimiento, sin embargo, aumenta a su vez el contenido de Cr, Co y Ni en porcentaje en masa, formando fases metálicas de Co-Ni-Cr-Al (punto 1 de la Figura 4.58b, gris muy claro).

La zona comprendida desde el material base hasta la capa más externa del recubrimiento está compuesta mayoritariamente por fases metálicas de Co-Ni-Cr-Al (punto 1 de la Figura 4.58b y punto 3 de la Figura 4.58c, gris muy claro). Estas fases metálicas están rodeadas de Al_2O_3 en forma de capas alargadas y de diferentes tamaños (punto 2 de la Figura 4.58b y punto 4 de la Figura 4.58c, negro), que evita la difusión del oxígeno a su través, como se puede corroborar en los mapas de rayos X de los elementos de la Figura 4.60, la Figura 4.61 y la Figura 4.62. Tal como se puede observar en la Figura 4.58a, la Al_2O_3 (negro) se distribuye en el recubrimiento de forma dispersa, en diferentes tamaños además de bordear las fases de carácter metálico.

También se identifica la formación ZrO_2 (puntos 1 y 2 de la Figura 4.59b, blanco) envuelta por una capa de óxidos de Al-Co-Ni-Cr (punto 3 de la Figura 4.59b, negro) y Al_2O_3 (negro). La forma que presenta el ZrO_2 es irregular y está dispersa por el recubrimiento (Figura 4.60f).

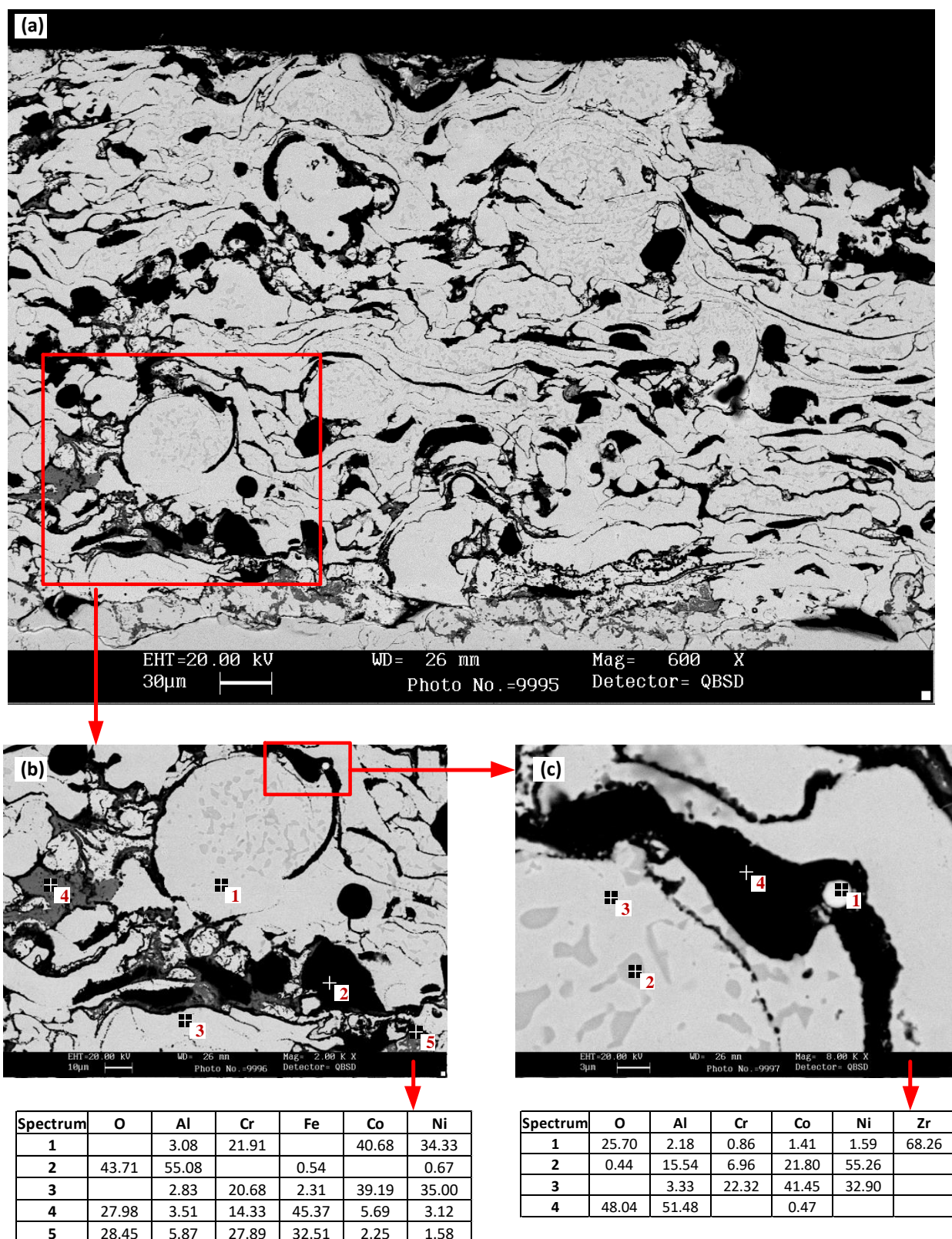


Figura 4.58. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

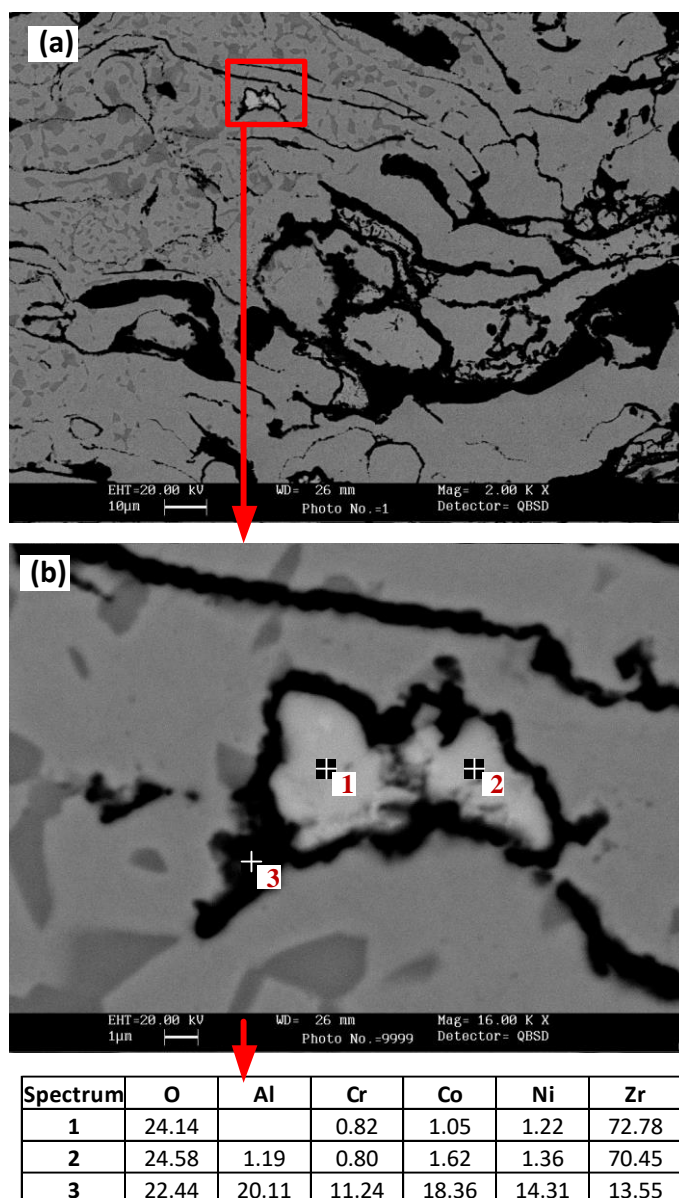


Figura 4.59. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 , detalle de la formación de ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.5.3.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

Las micrografías de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 , donde se muestra la distribución de los distintos elementos a lo largo del recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se recogen en la Figura 4.60, la Figura 4.61 y la Figura 4.62.

En la zona de interfase (Figura 4.61, según la distribución del Cr (Figura 4.61g) y del oxígeno (Figura 4.61f) se puede distinguir la formación de una capa de Cr_2O_3 . Junto a ella se forma un óxido mixto rico en Cr en combinación con Al y Fe.

Tal como se puede observar en la Figura 4.61b y Figura 4.61f, la Al_2O_3 rodea parcialmente las fases metálicas Co-Ni-Cr-Al, lo cual puede evitar la oxidación de las fases metálicas. El Zr (Figura 4.62d) se combina con el oxígeno (Figura 4.62e) y forma ZrO_2 , que está envuelta a su vez también por Al_2O_3 .

El Fe se difunde a través del recubrimiento llegando a alcanzar un espesor máximo de 30 μm según la Figura 4.60i. El Fe está presente en las fases metálicas compuestas por Fe-Co-Ni tal como se ha analizado en los apartados anteriores. La adición de 30% de Al_2O_3 y 10% ZrO_2 a la aleación comercial de CoNiCrAlY ha supuesto una disminución de la difusión del Fe de aproximadamente 20 μm de espesor respecto al recubrimiento CoNiCrAlY.

Según la distribución del oxígeno (Figura 4.60d) y del aluminio (Figura 4.60g) de los mapping de la Figura 4.60, en la zona más externa del recubrimiento se forma una capa continua de Al_2O_3 . Esta capa también actúa de barrera protectora, evitando la difusión de los iones a través del recubrimiento, evitando la oxidación de las fases metálicas.

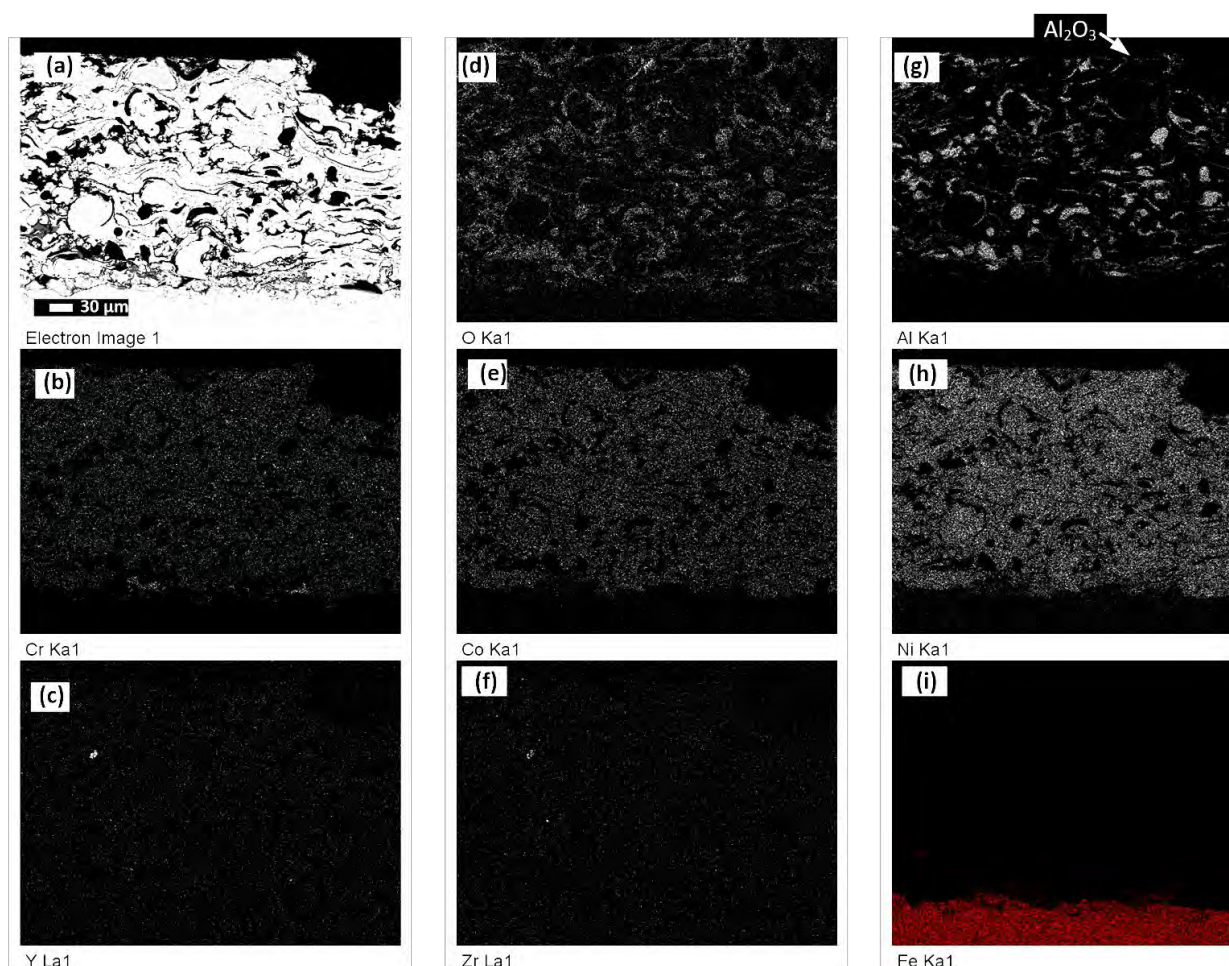


Figura 4.60. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

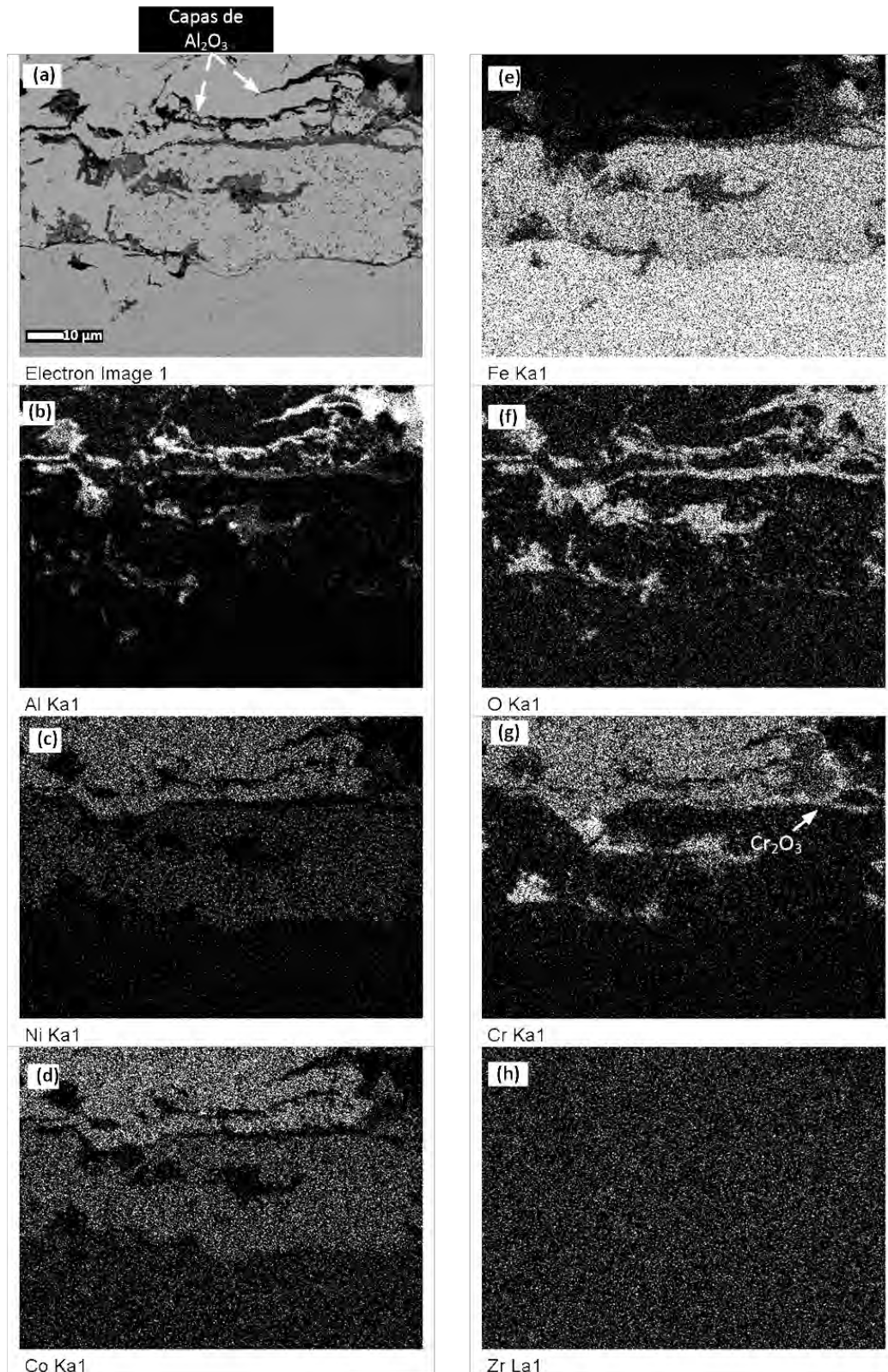


Figura 4.61. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

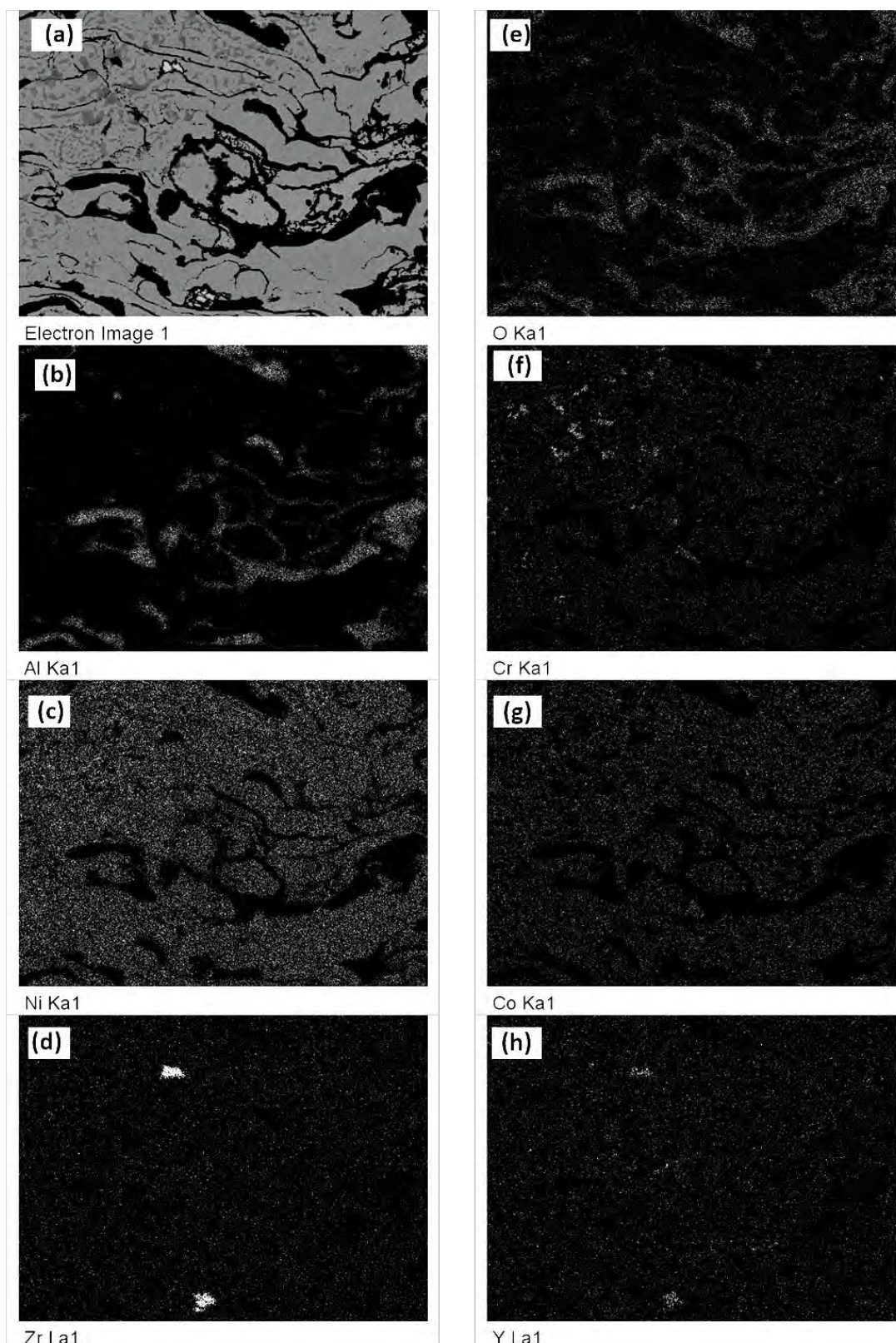


Figura 4.62. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.5.4. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlY + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂

4.5.4.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La cinética de la oxidación del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂ se analiza en este apartado. La Figura 4.63 muestra la representación gráfica de ($\Delta W/S$) en función del tiempo (t) según los resultados del ensayo realizado a 900 °C durante 50 horas,, donde se pueden distinguir una zona de transición y una zona estable.

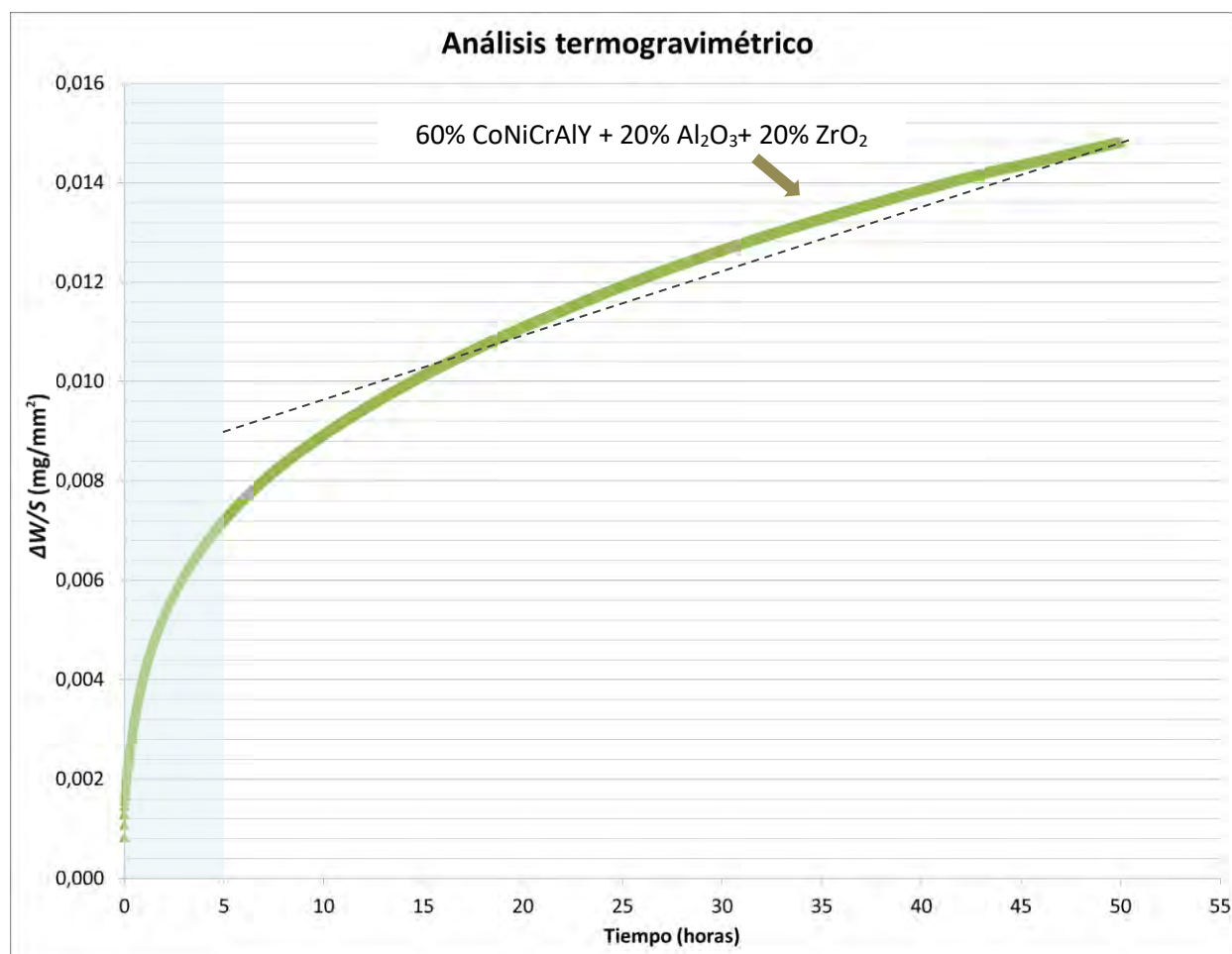


Figura 4.63. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

A partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂ se realizaron ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal. Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la Tabla 4.21.

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
60% CoNiCrAlY + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2	$1,48 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$

Tabla 4.21. Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 .

4.5.4.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se representa en la Figura 4.64. Analizando este difractograma se determinan las fases que se forman en la superficie del recubrimiento.

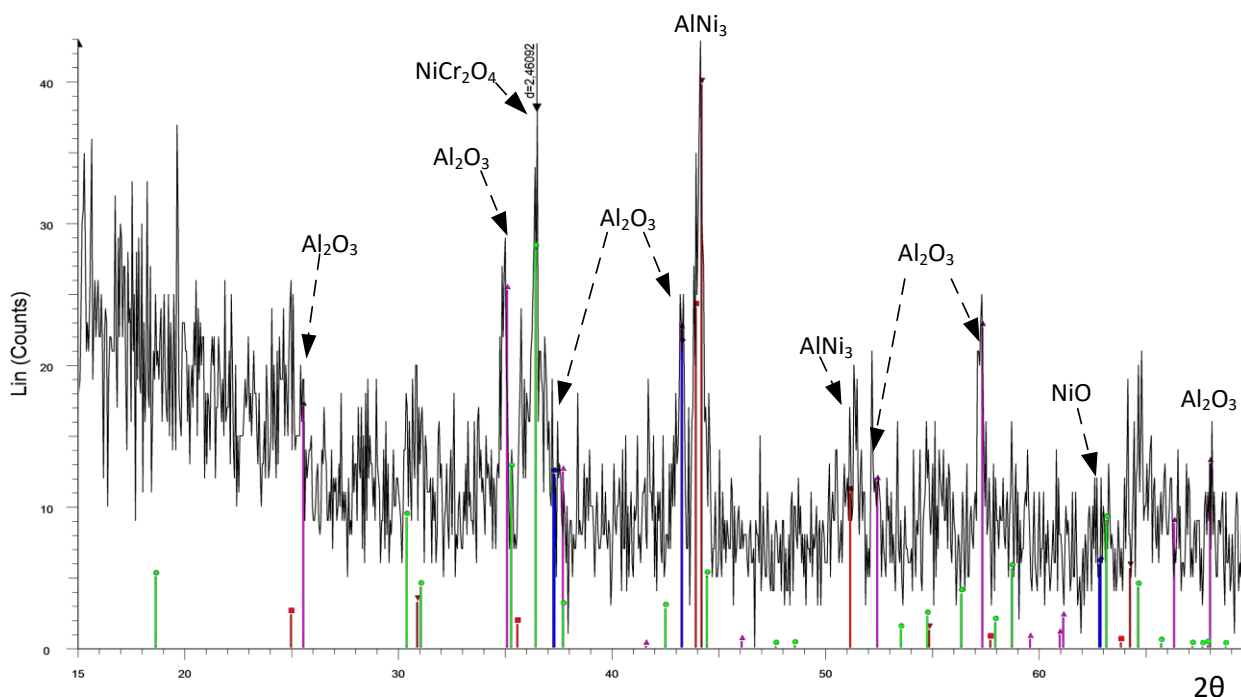
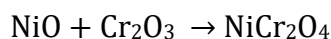


Figura 4.64. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

El espectro muestra la formación de óxido de níquel (NiO), alúmina (Al_2O_3) y nicromita tipo espinela (NiCr_2O_4) en la superficie del recubrimiento. La presencia de la espinela de NiCr_2O_4 se debe al impedimento de la segregación de los iones de Ni por el Cr_2O_3 según la Ecuación 4.6:



Ecuación 4.6

Además se detectan compuestos intermetálicos ricos en Al del tipo aluminio-níquel (AlNi_3), que es un compuesto que ofrece una buena resistencia a la oxidación. Las diferentes fases cristalinas se muestran de forma resumida en la Tabla 4.22.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruita (Ni_3Fe)	Nicromita (NiCr_2O_4)	Alúmina (Al_2O_3)	Níquel Zirconio (ZrNi_2)	Hierro Níquel (FeNi_3)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO_4)	Óxido de cobalto níquel (Co_2NiO_4)	Aluminio Níquel (AlNi_3)	hercinita ($\text{Fe}_{0.807}\text{Al}_{0.193}(\text{Al}_{1.807}\text{Fe}_{0.193})\text{O}_4$)
60% CoNiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2	✓		✓	✓					✓	

Tabla 4.22. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.5.4.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

4.5.4.3.a. Estudio micrográfico de las fases

El estudio de las micrografías MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se muestran en la Figura 4.65.

En la zona de interfase sustrato/recubrimiento (Figura 4.65b en mayor detalle) se distingue una capa de óxido de Cr-Fe (puntos 1, 4 y 5 de la Figura 4.65b, gris medio), junto con la cual se puede encontrar una capa casi continua formada por Cr_2O_3 (Figura 4.65b). A continuación se forman fases metálicas compuestas por Co-Ni-Fe-Cr (puntos 2 y 3 de la Figura 4.65b, gris medio), cuyo contenido en Fe disminuye a medida que nos alejamos desde el sustrato hacia el exterior del recubrimiento.

La zona comprendida desde el material base hasta la capa más externa del recubrimiento está compuesta mayoritariamente por fases metálicas de Co-Ni-Cr-Al (gris muy claro). Estas fases metálicas están rodeadas de Al_2O_3 en forma de capas alargadas y de diferentes tamaños (negro), que evita la difusión del oxígeno a su través, tal y como se puede corroborar en los mapas de rayos X de los elementos de la Figura 4.66 y la Figura 4.67. La Al_2O_3 (negro), tal como se puede observar en la Figura 4.65a, se distribuye en el recubrimiento de forma dispersa, en diferentes tamaños.

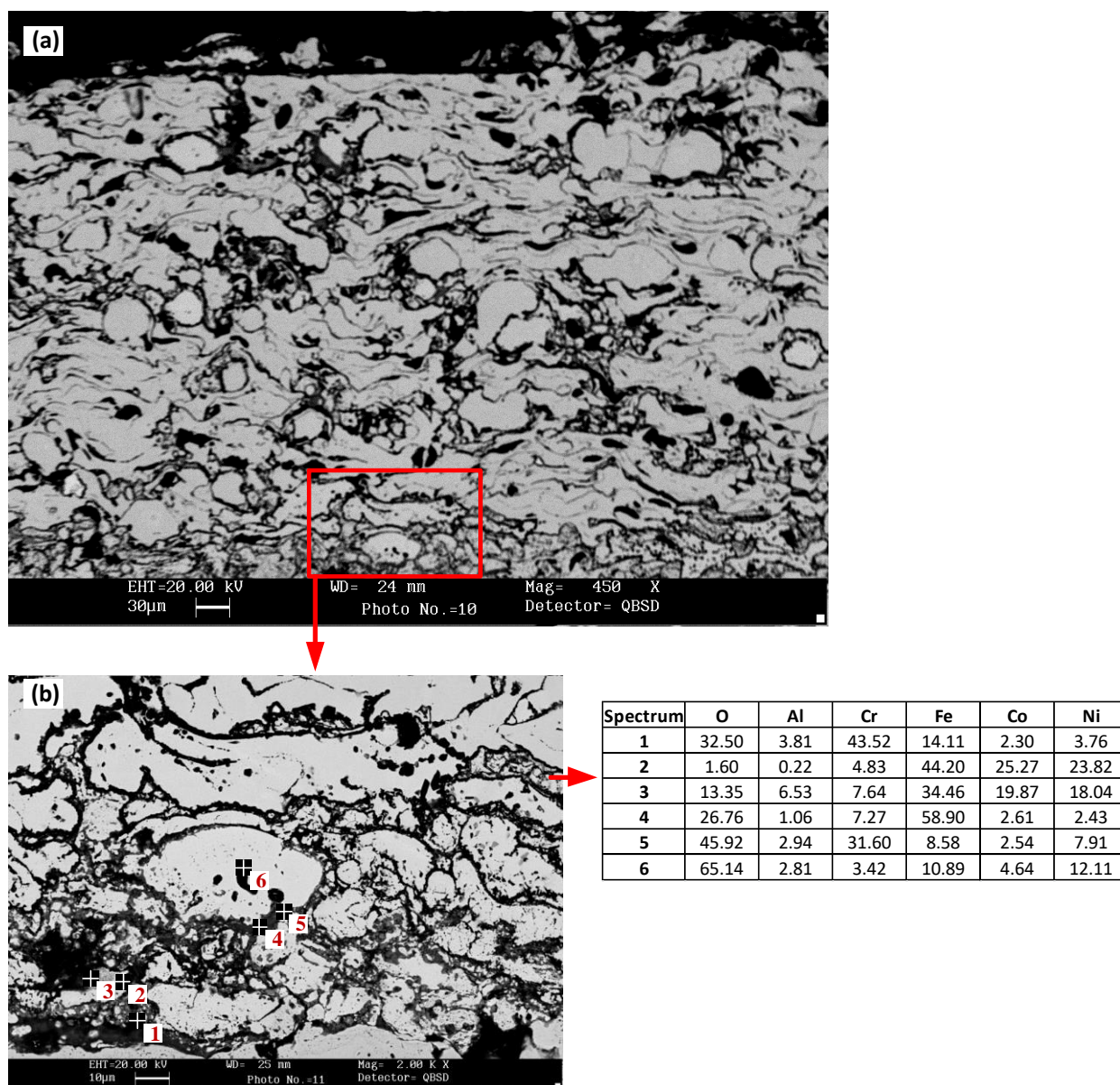


Figura 4.65. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.5.4.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

Las micrografías de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 , donde se muestra la distribución de los distintos elementos a lo largo del recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se recogen en la Figura 4.66 y la Figura 4.67.

En la zona de interfase sustrato/recubrimiento (Figura 4.67), y en dirección paralela a la superficie del sustrato, según la distribución del Cr (Figura 4.67g) y del oxígeno (Figura 4.67f) se puede distinguir la formación de una capa de Cr_2O_3 . Junto a ella se forma un óxido mixto rico en Cr en combinación con Al y Fe, tal como se ha analizado en el apartado anterior.

Como se puede observar en la Figura 4.67b y Figura 4.67f, la Al_2O_3 rodea parcialmente las fases metálicas Co-Ni-Cr-Al, lo cual puede protegerlas de la oxidación.

El Fe está presente en las fases metálicas compuestas por Fe-Co-Ni tal como se ha analizado en los anteriores apartados y se difunde a través del recubrimiento llegando a alcanzar un espesor medio máximo de 30 μm según la Figura 4.67e. La adición de 20% de Al_2O_3 y 20% ZrO_2 a la aleación comercial de CoNiCrAlY ha supuesto una disminución de la difusión del Fe de aproximadamente 20 μm de espesor respecto al recubrimiento CoNiCrAlY.

Según la distribución del oxígeno (Figura 4.66 d) y del aluminio (Figura 4.66 g) de los mapping de la Figura 4.66, en la zona más externa del recubrimiento se forma una capa continua de Al_2O_3 . Esta capa también actúa de barrera protectora, evitando la difusión de los iones a través del recubrimiento, protegiendo de la oxidación a las fases metálicas presentes.

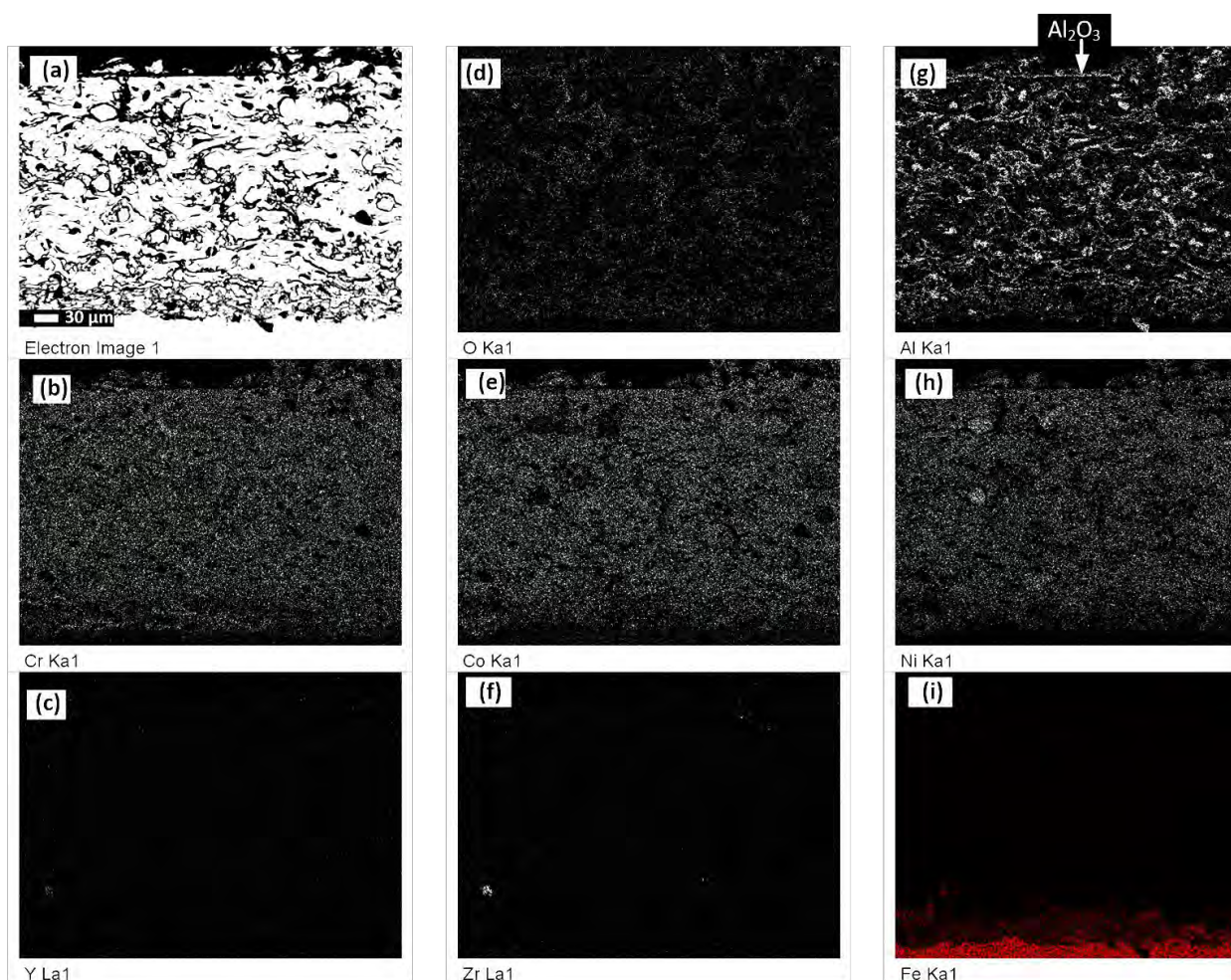


Figura 4.66. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

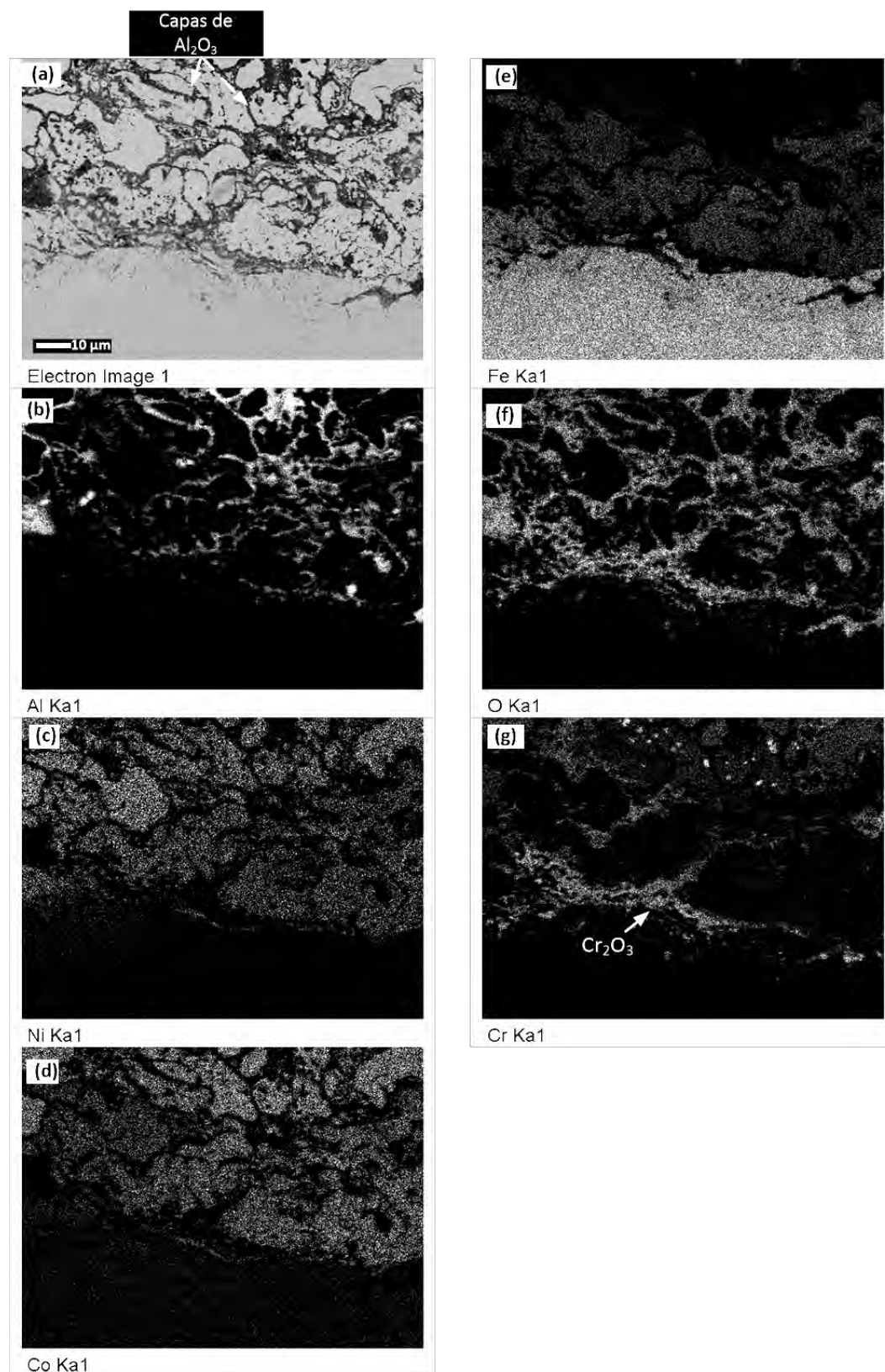


Figura 4.67. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.5.5. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂

4.5.5.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La cinética de la oxidación del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂ sigue una ley parabólica, tal como se observa en la Figura 4.68. El recubrimiento fue sometido a un analizador termogravimétrico (TGA) a 900 °C durante 50 horas. En la gráfica se distinguen dos etapas: la zona de transición y la zona estable.

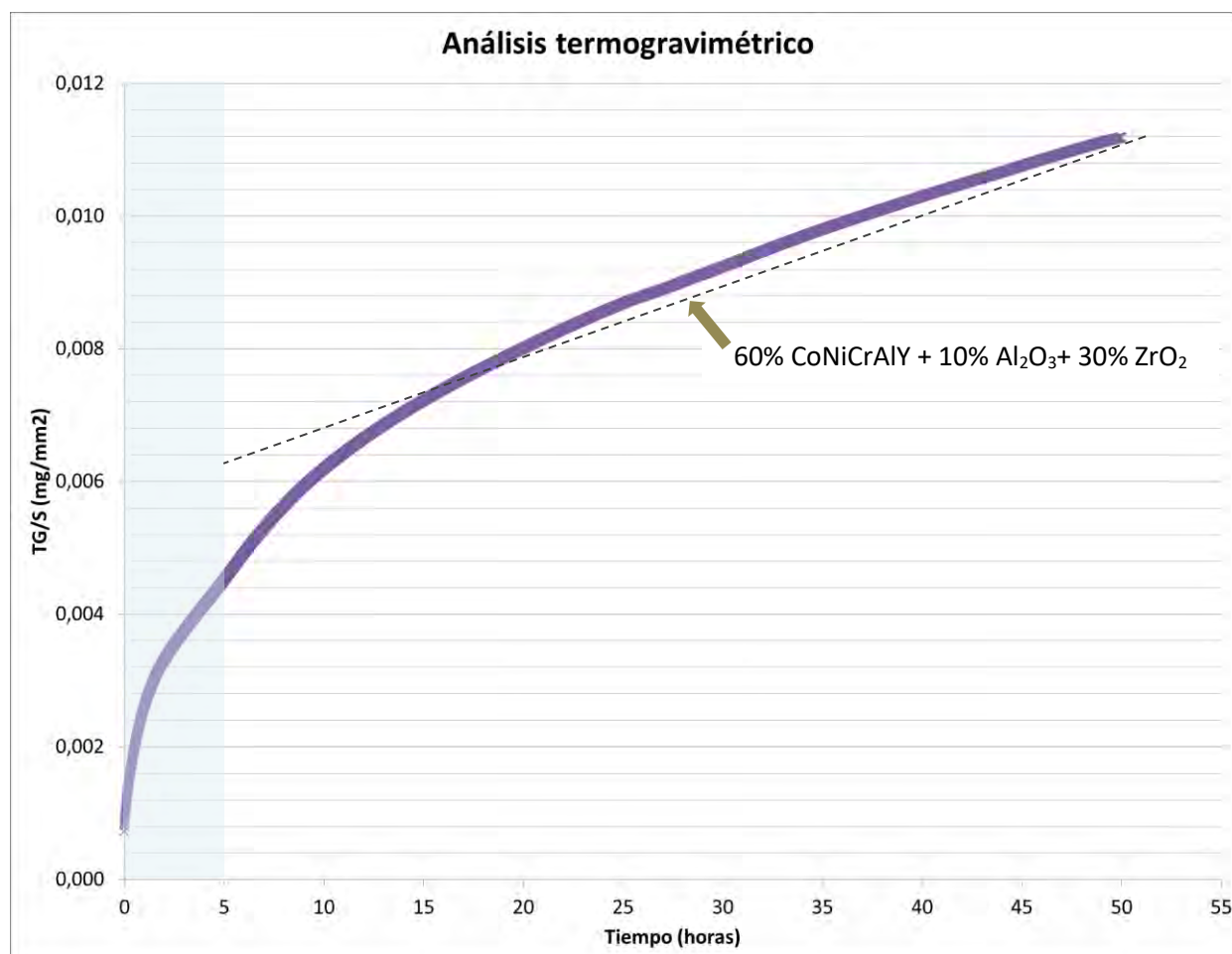


Figura 4.68. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

A partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂ se realizaron ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal. Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la Tabla 4.23.

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
60% CoNiCrAlY + 10% Al_2O_3 + 30% ZrO_2	$7,88 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-8}$

Tabla 4.23. Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al_2O_3 + 30% ZrO_2 .

4.5.5.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se representa en la Figura 4.69. Analizando este difractograma se determinan las fases que se forman en la superficie del recubrimiento.

Figura 4.108

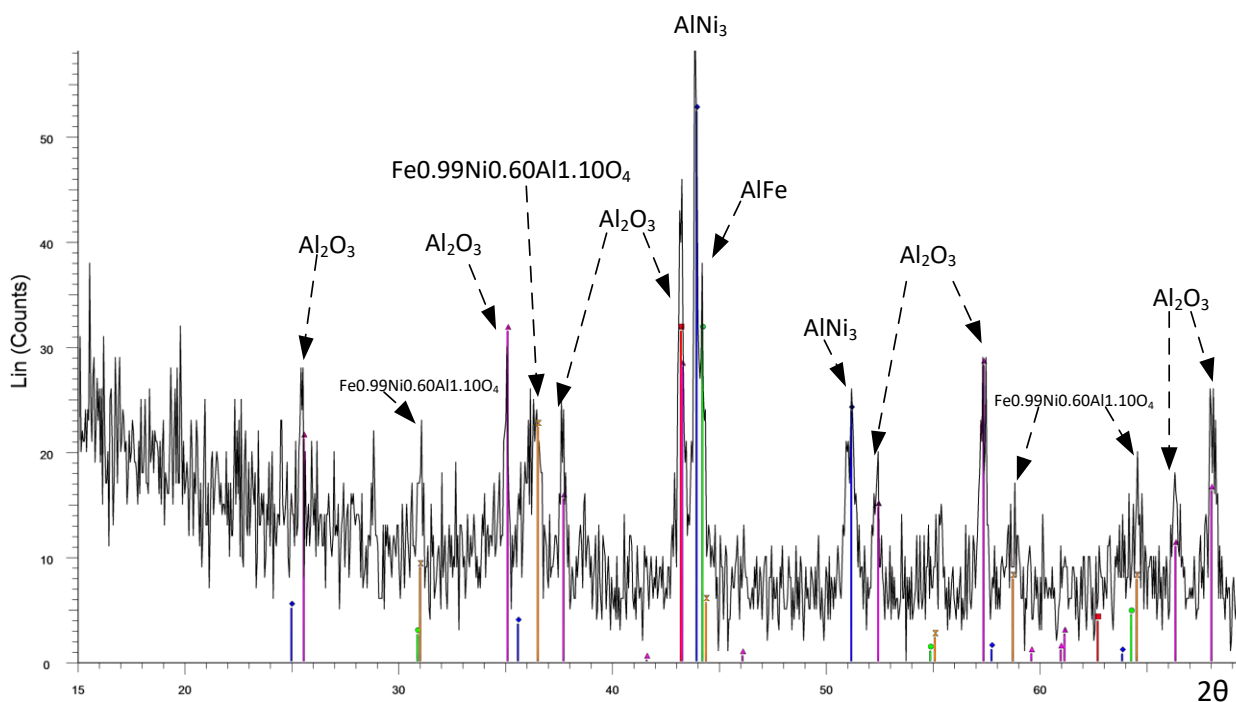


Figura 4.69. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al_2O_3 + 30% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

El espectro muestra la formación de óxido de hierro-níquel-aluminio ($\text{Fe}_{0.99}\text{Ni}_{0.60}\text{Al}_{1.10}\text{O}_4$) y de alúmina (Al_2O_3) en la superficie del recubrimiento. Además se detectan compuestos intermetálicos ricos en Al del tipo aluminio-níquel (AlNi_3), que es un compuesto que ofrece una buena resistencia a la oxidación, y la fase de aluminio-hierro (AlFe). Las diferentes fases cristalinas se muestran de forma resumida en la Tabla 4.24.

	Aluminio hierro (AlFe)	Awaruita (Ni ₃ Fe)	Nicromita (NiCr ₂ O ₄)	Alúmina (Al ₂ O ₃)	Níquel Zirconio (ZrNi ₂)	Hierro Níquel (FeNi ₃)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO ₄)	Óxido de cobalto níquel (Co ₂ NiO ₄)	Aluminio Níquel (AlNi ₃)	Óxido de hierro níquel aluminio (Fe _{0.99} Ni _{0.60} Al _{1.10})O ₄
60% CoNiCrAlY + 30%Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂	✓			✓					✓	✓

Tabla 4.24. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.5.5.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

4.5.5.3.a. Análisis de la sección transversal

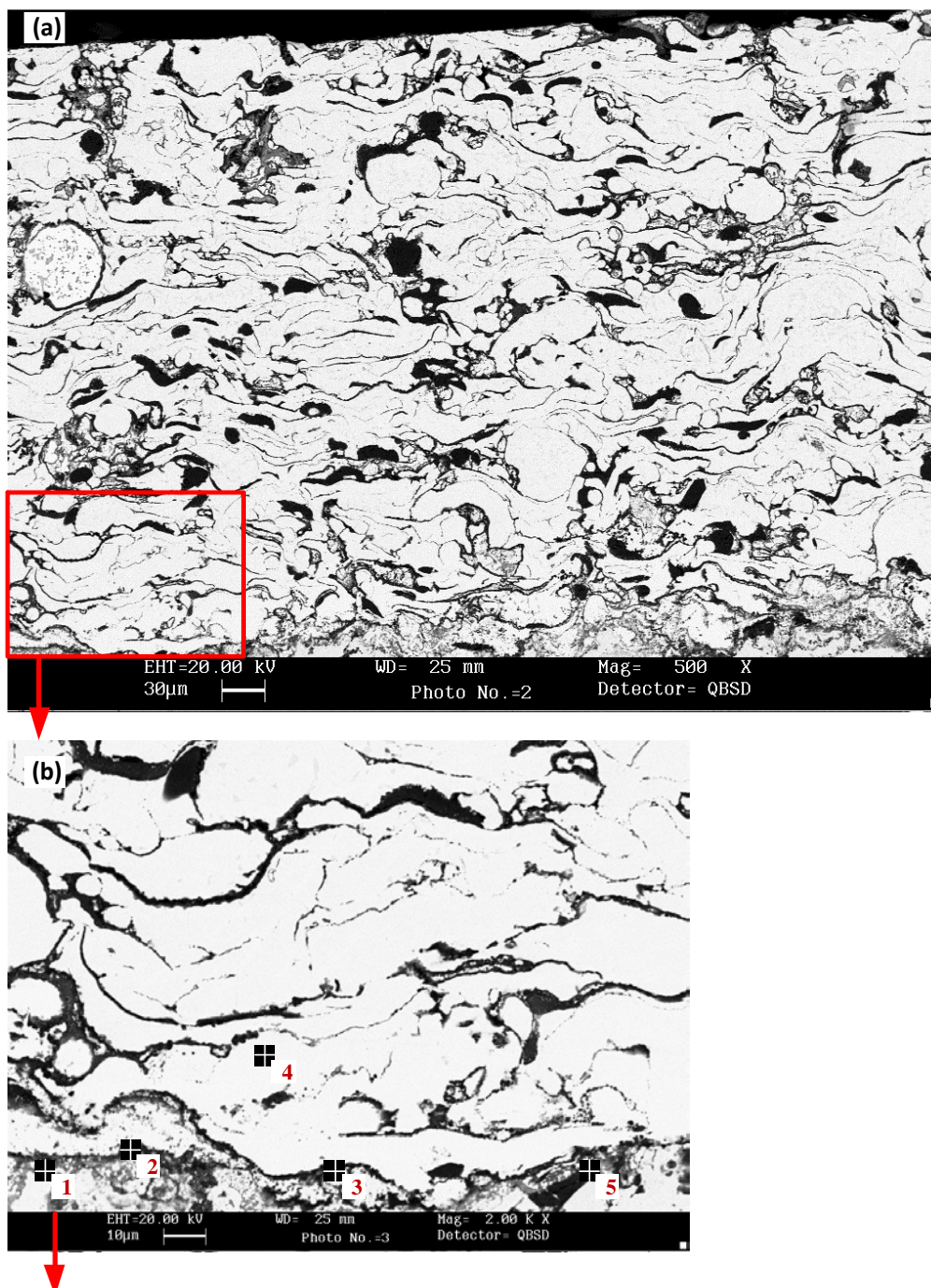
El estudio de las micrografías MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se muestran en la Figura 4.70, la Figura 4.71 y la Figura 4.72.

En la zona de interfase sustrato/recubrimiento (Figura 4.70a y Figura 4.70b, en mayor detalle) se distingue una capa casi continua formada por Cr₂O₃ (Figura 4.74g) junto con una capa de óxido de Cr-Fe (punto 1 de la Figura 4.70b, gris medio) y óxido de Al-Fe-Cr (puntos 2 y 5 de la Figura 4.70b, gris medio). A continuación se forman fases metálicas de Co-Ni-Cr-Al (punto 4 de la Figura 4.70b, gris muy claro), adoptando formas alargadas, irregulares y de diferentes tamaños.

La zona comprendida desde el material base hasta la capa más externa del recubrimiento está compuesta mayoritariamente por fases metálicas de Co-Ni-Cr-Al (punto 4 de la Figura 4.70b y punto 6 de la Figura 4.71b, gris muy claro). Estas fases metálicas están rodeadas de Al₂O₃ en forma de capas alargadas y de diferentes tamaños (punto 4 de la Figura 4.71b, negro), que evita la difusión del oxígeno a su través, tal y como se puede corroborar en los mapas de rayos X de los elementos de la Figura 4.73 y la Figura 4.74. Se puede observar en la Figura 4.71a que la Al₂O₃ (negro) se distribuye en el recubrimiento de forma dispersa, en diferentes tamaños, además de bordear las fases de carácter metálico.

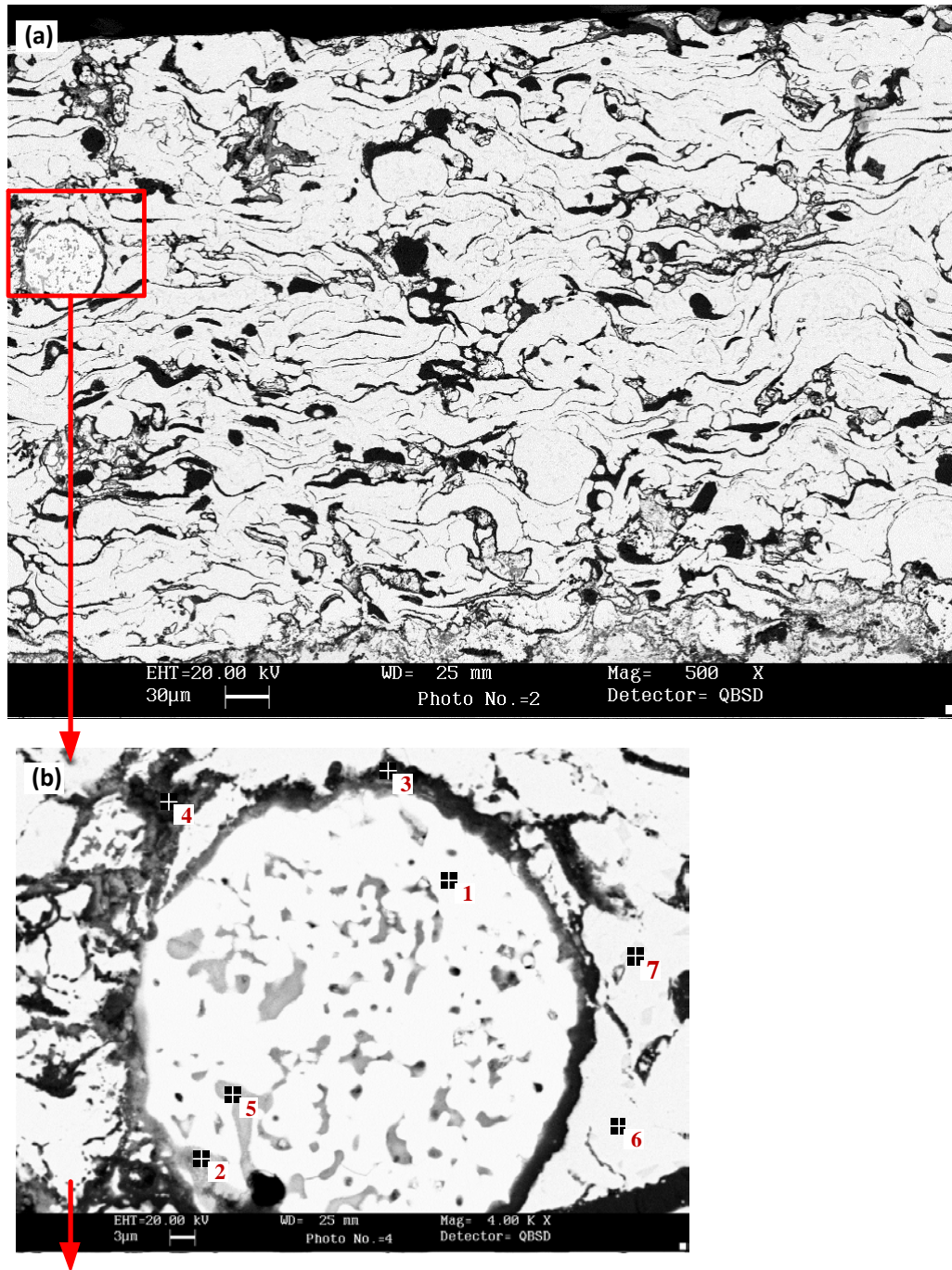
Se identifica la formación ZrO₂ (punto 1 de la Figura 4.71b, blanco) con un 7,2% de Y de porcentaje en masa, envuelta por una capa de óxidos de Al-Co-Ni-Cr y Al₂O₃ (punto 3 de la Figura 4.71b, negro). La forma que presenta ZrO₂ es irregular y está dispersa por el recubrimiento. En su interior se detecta la presencia de óxidos de Zr-Cr-Al (puntos 2 y 5 de la Figura 4.71b, negro).

La capa más externa del recubrimiento está compuesta por óxidos de Cr-Co-Al-Ni (punto 1, Figura 4.72, gris medio) con alto contenido en Cr, óxidos de Cr-Al (punto 2 de la Figura 4.72, gris oscuro) y Al₂O₃ (punto 3 de la Figura 4.72, negro). En la parte más superficial se forma una capa continua de Al₂O₃ que actúa de barrera protectora del recubrimiento contra la oxidación.



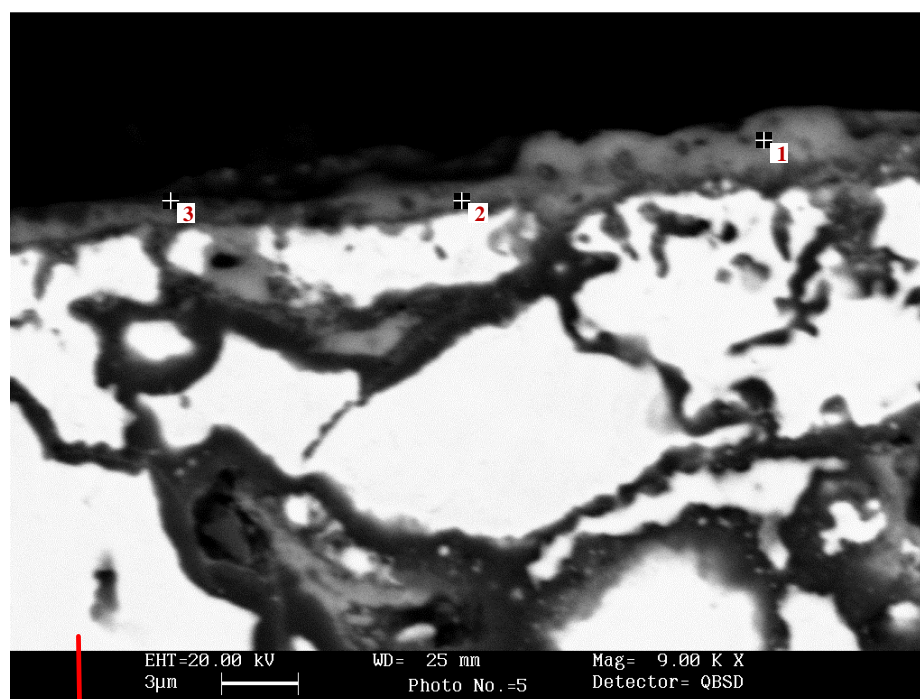
Spectrum	O	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Zr
1	17.25	1.44	33.32	37.28	5.03	4.15	0.04
2	24.09	27.31	18.30	21.24	5.33	3.27	0.21
3	39.17	40.16	6.28	9.87	2.52	1.96	-0.14
4	0.61	2.46	21.51	2.48	39.36	33.44	0.09
5	27.40	7.82	36.08	6.81	2.13	1.78	0.32

Figura 4.70. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal de la zona interna del más en contacto con el sustrato del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.



Spectrum	O	Al	Cr	Co	Ni	Y	Zr
1	25.61	0.04	0.09	0.39	0.30	7.20	66.38
2	37.23	9.48	11.95	5.29	3.98	3.11	28.96
3	36.99	31.11	6.42	13.20	10.69	0.88	0.71
4	50.68	44.44	1.88	1.13	0.54	1.29	0.03
5	31.55	12.49	13.24	0.27	0.47	2.23	39.76
6	0.21	3.17	23.11	40.45	33.13	0.07	
7	3.01	13.83	7.44	19.19	51.16	5.38	

Figura 4.71. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal de la zona entre el metal base y la capa más externa del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.



Spectrum	O	Al	Cr	Co	Ni
1	34.75	7.38	41.32	11.73	4.82
2	38.85	14.36	37.02	5.98	3.79
3	29.94	43.50	7.78	10.41	8.37

Figura 4.72. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal de la zona más externa del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al_2O_3 + 30% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.5.5.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

Las micrografías de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 , donde se muestra la distribución de los distintos elementos a lo largo del recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se recogen en la Figura 4.73 y la Figura 4.74.

En la zona de interfase (Figura 4.74), y en dirección paralela a su superficie, según la distribución del Cr (Figura 4.74g) y del oxígeno (Figura 4.74f) se puede distinguir la formación de capas no continuas de Cr_2O_3 . Junto a ella se forma un óxido mixto rico en Cr en combinación con Al y Fe.

La Al_2O_3 , tal como se puede observar en la Figura 4.74b y Figura 4.74f rodea parcialmente las fases metálicas Co-Ni-Cr-Al. Además, la Al_2O_3 forma una capa continua en la parte superior de la capas de Cr_2O_3 , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, favoreciendo la protección contra la oxidación del recubrimiento.

El Zr (Figura 4.73f) se combina con el oxígeno (Figura 4.73e) y forma ZrO_2 , y se combina con el Y (Figura 4.73c). La zirconia está envuelta también por Al_2O_3 .

El Fe se difunde a través del recubrimiento llegando a alcanzar un espesor medio inferior de 30 μm según la Figura 4.74e. El Fe está presente en las fases metálicas compuestas por Fe-Co-Ni tal como se ha analizado en los apartados anteriores. La adición de 10% de Al_2O_3 y 30% ZrO_2 a la aleación comercial de CoNiCrAlY ha supuesto una disminución de la difusión del Fe de aproximadamente 20 μm de espesor respecto al recubrimiento CoNiCrAlY. Lo cual significa que la ganancia en masa del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 , es mucho menor que el del recubrimiento CoNiCrAlY, después de realizar el ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

Según la distribución del oxígeno (Figura 4.73d) y del aluminio (Figura 4.73g) de los mapping de la Figura 4.73, en la zona más externa del recubrimiento se forma una capa continua de Al_2O_3 . Esta capa también actúa de barrera protectora, evitando la difusión de los iones a través del recubrimiento, evitando la oxidación de las fases metálicas.

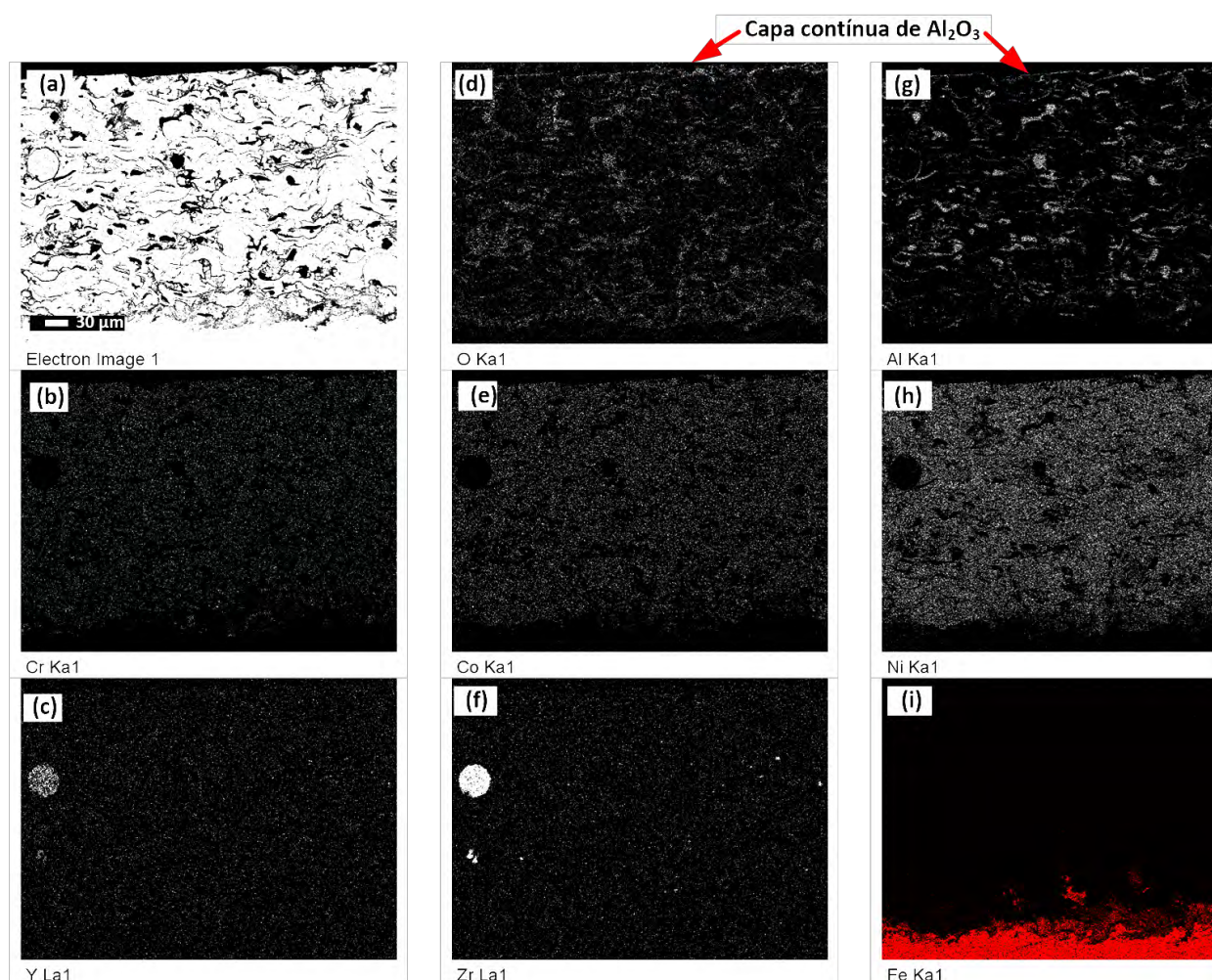


Figura 4.73. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al_2O_3 + 30% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

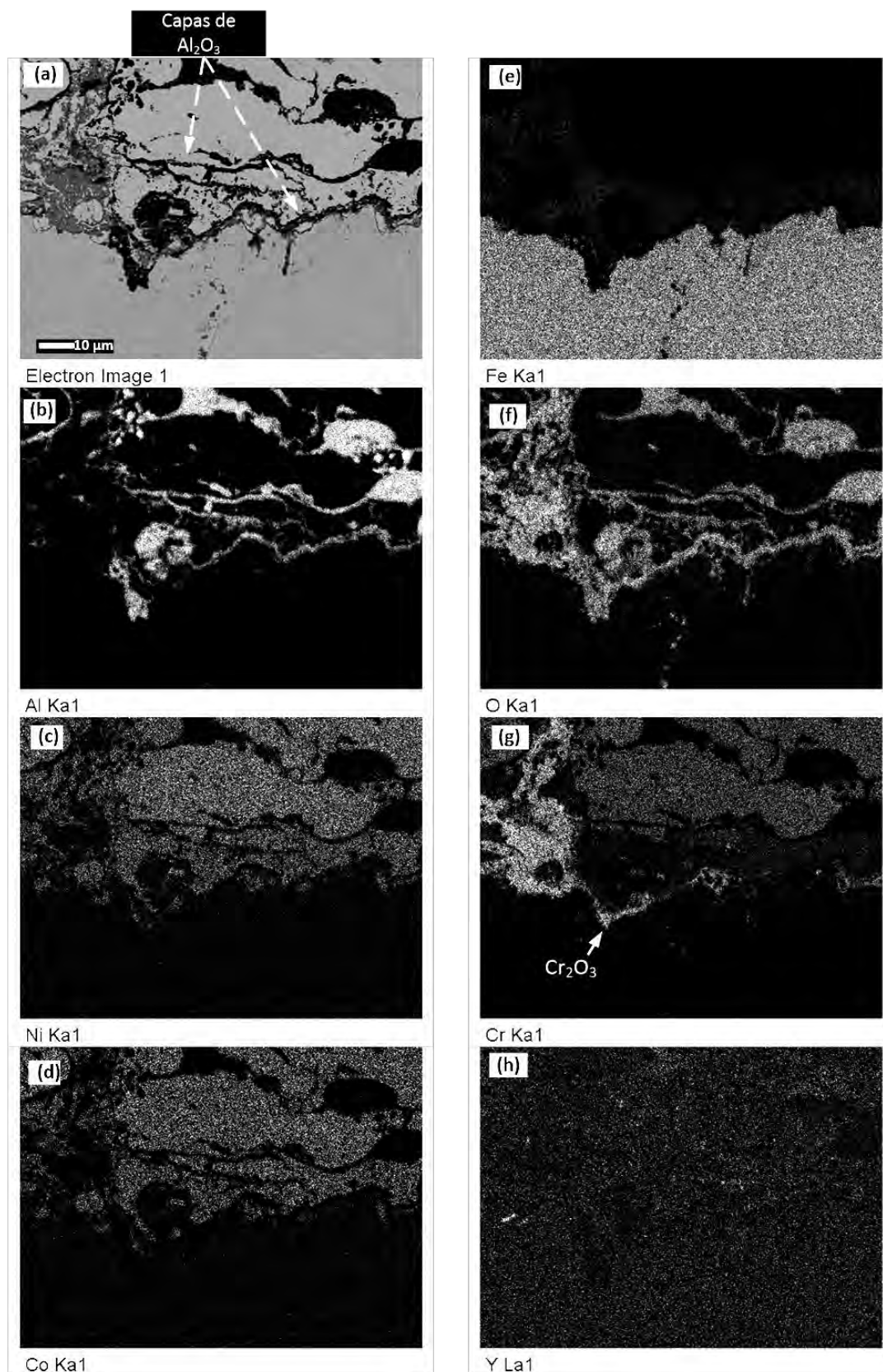


Figura 4.74. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al_2O_3 + 30% ZrO_2 , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.5.6. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO₂

4.5.6.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La cinética de la oxidación, a 900 °C durante 50 horas, del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO₂ se describe mediante la representación gráfica de la Figura 4.75. La curva resultante muestra la ($\Delta W/S$) en función del tiempo (t) según los resultados del ensayo, donde se pueden distinguir una zona de transición y una zona estable.

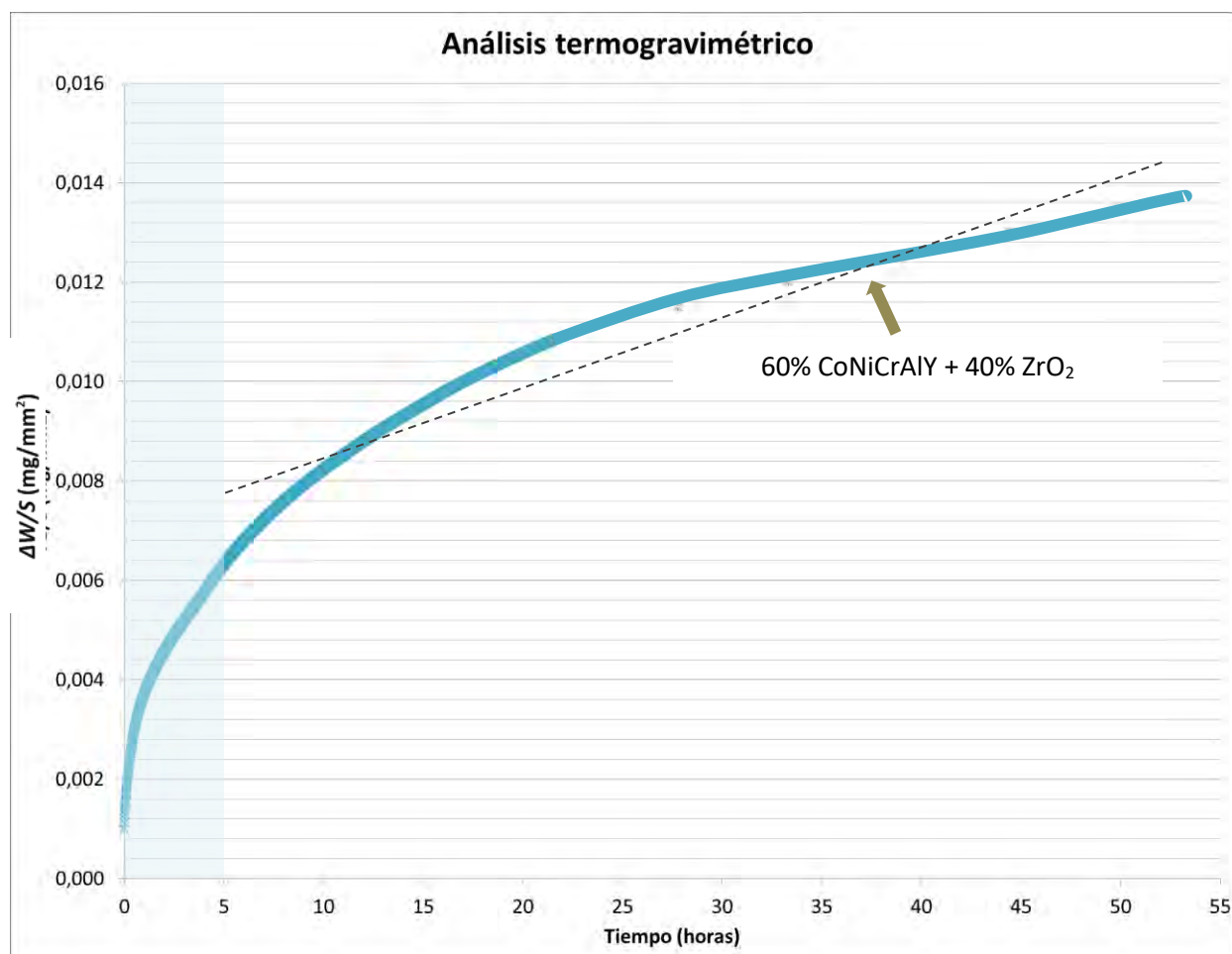


Figura 4.75. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

A partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO₂ se realizaron ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal. Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la Tabla 4.25.

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
60% CoNiCrAlY + 40% ZrO ₂	$2,14 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-8}$

Tabla 4.25. Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO₂.

4.5.6.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO₂ después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se representa en la Figura 4.76. Analizando este difractograma se determinan las fases que se forman en la superficie del recubrimiento.

El espectro muestra la formación de alúmina (Al₂O₃) en la superficie del recubrimiento. Además se detectan compuestos intermetálicos ricos en Al del tipo aluminio-níquel (AlNi₃), que es un compuesto que ofrece una buena resistencia a la oxidación. Las diferentes fases cristalinas se muestran de forma resumida en la Tabla 4.26.

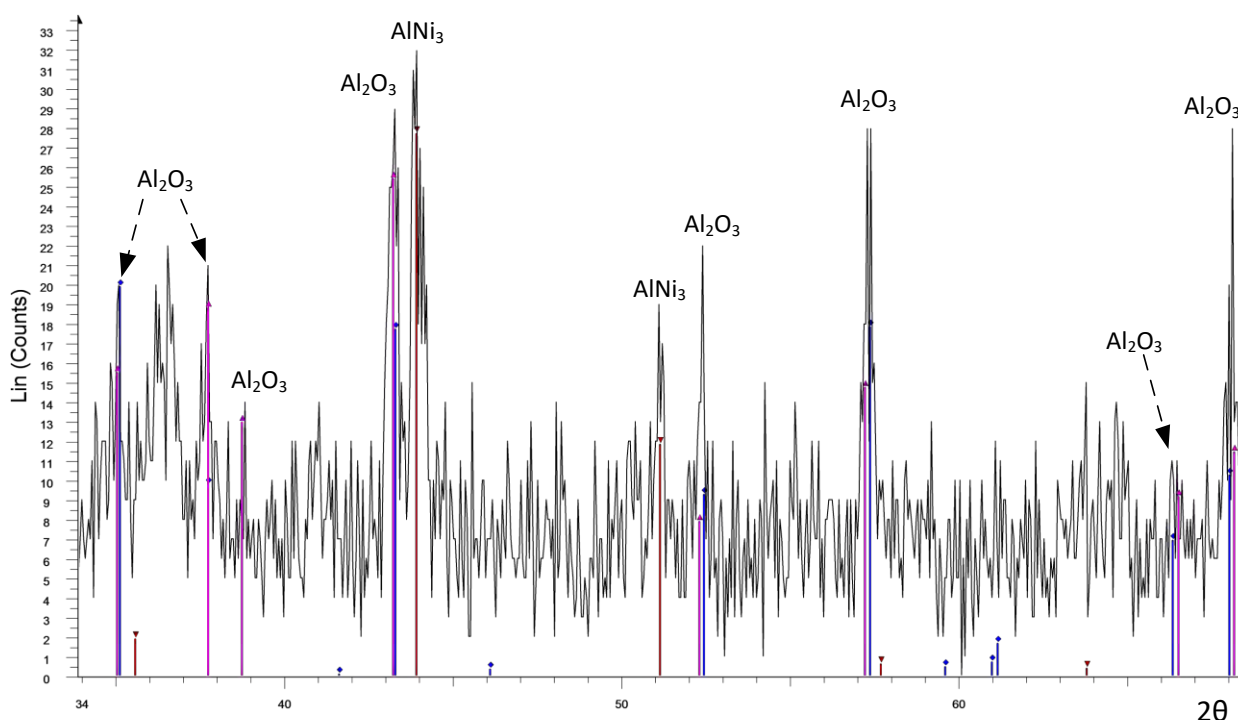


Figura 4.76. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruita (Ni ₃ Fe)	Nicromita (NiCr ₂ O ₄)	Alúmina (Al ₂ O ₃)	Níquel Zirconio (ZrNi ₂)	Hierro Níquel (FeNi ₃)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO ₄)	Óxido de cobalto níquel (Co ₂ NiO ₄)	Aluminio Níquel (AlNi ₃)	hercinita (Fe _{0.807} Al _{0.193})(Al _{1.807} Fe _{0.193})O ₄
60% CoNiCrAlY + 40% ZrO ₂				✓					✓	

Tabla 4.26. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.5.6.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

4.5.6.3.a. Estudio micrográfico de las fases

El estudio de las micrografías MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se muestran en la Figura 4.77 y la Figura 4.78.

En la zona de interfase sustrato/recubrimiento (Figura 4.77a y Figura 4.77b, en mayor detalle) se distingue una capa no continua formada por Cr₂O₃ (Figura 4.80g), junto con una capa de óxido de Cr-Fe (puntos 2 de la Figura 4.77b, gris medio). A continuación se forman fases metálicas compuestas por Co-Ni-Fe-Cr (puntos 1 y 3 de la Figura 4.77b, gris medio), cuyo contenido en Fe disminuye, en dirección desde el sustrato hacia el exterior del recubrimiento y aumenta a su vez el contenido de Cr, Co y Ni en porcentaje en masa, formando fases metálicas de Co-Ni-Cr-Al (punto 5 de la Figura 4.77b, gris muy claro) donde no se encuentra el Fe y aparece el Al.

La zona comprendida desde el material base hasta la capa más externa del recubrimiento está compuesta mayoritariamente por fases metálicas de Co-Ni-Cr-Al (punto 5 de la Figura 4.77b, gris muy claro). Estas fases metálicas están rodeadas de Al₂O₃ y de óxidos de Al-Cr-Co-Ni forma de capas alargadas y de diferentes tamaños (puntos 3, 4 y 5 de la Figura 4.78a, gris muy oscuro), como se puede corroborar en los mapas de rayos X de los elementos de la Figura 4.79 y la Figura 4.80. Tal como se puede observar en la Figura 4.77a, la Al₂O₃ (negro) se distribuye en el recubrimiento de forma dispersa, en diferentes tamaños bordeando las fases de carácter metálico.

También se identifica la formación ZrO₂ (blanco) envuelta por una capa de óxidos de Al-Co-Ni-Cr y Al₂O₃. La forma que presenta ZrO₂ es irregular y está dispersa por el recubrimiento.

En la zona más externa del recubrimiento se distinguen óxidos de Al-Co-Ni-Cr (puntos 1 y 4 de la Figura 4.78b, gris oscuro). En la zona más superficial, sin embargo, también se detectan fases metálicas de Co-Ni-Cr-Al (puntos 2 y 3 de la Figura 4.78b, gris muy claro).

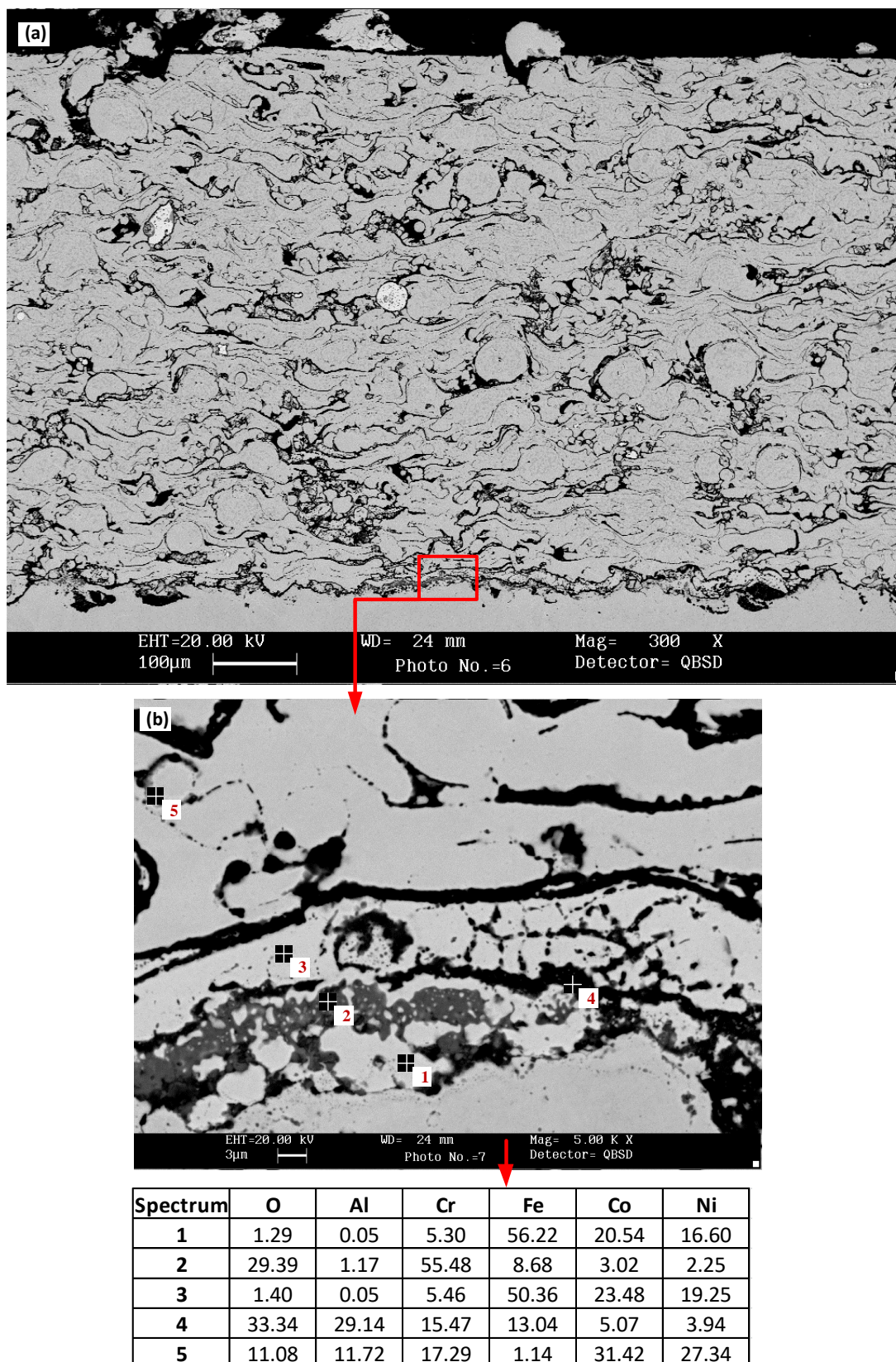


Figura 4.77. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO₂, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

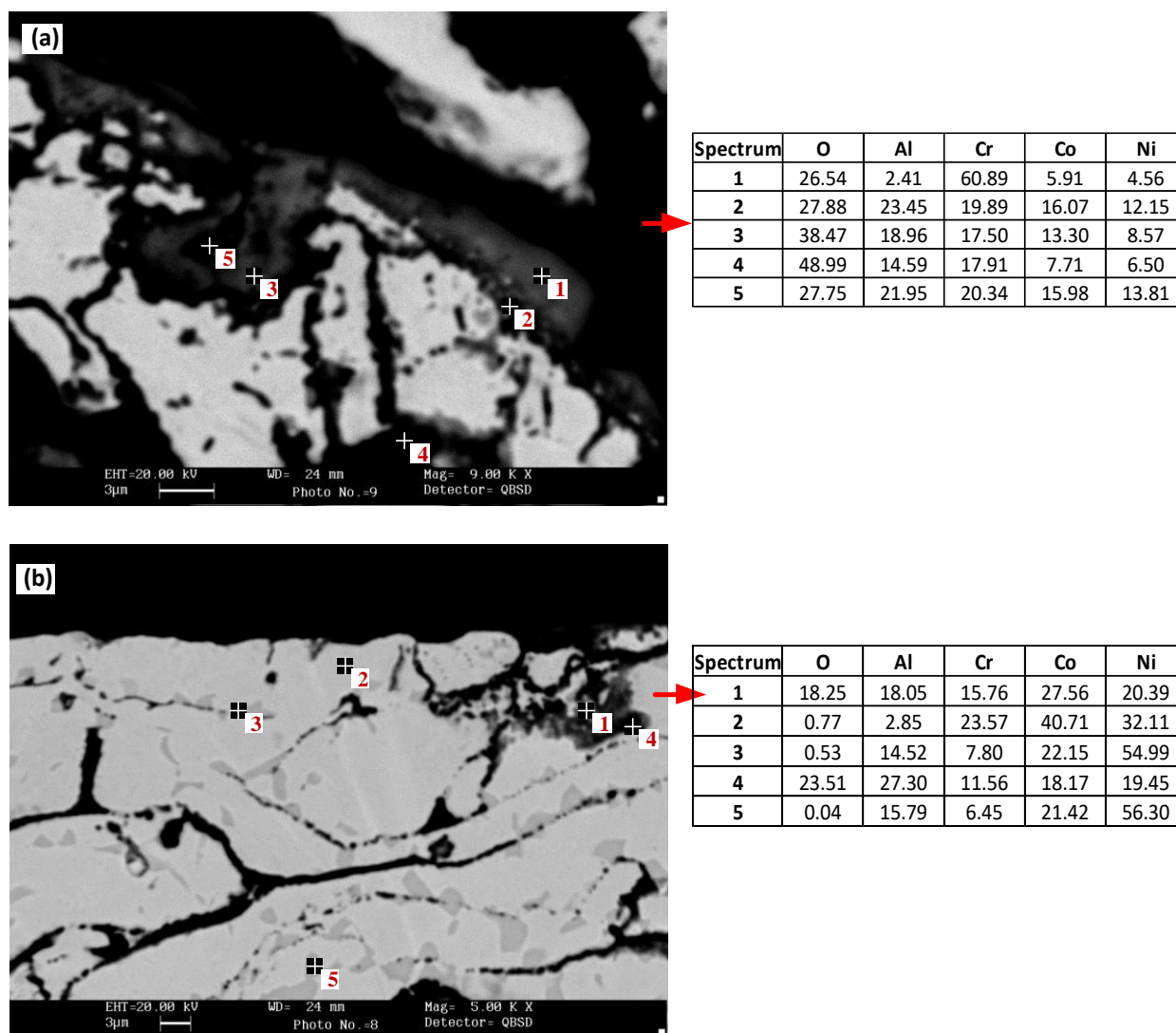


Figura 4.78. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO₂, en la zona más externa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.5.6.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

Las micrografías de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO₂, donde se muestra la distribución de los distintos elementos a lo largo del recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se recogen en la Figura 4.79 y la Figura 4.80

En la zona de interfase (Figura 4.80), según la distribución del Cr (Figura 4.80g) y del oxígeno (Figura 4.80f) se puede detectar la formación de una capa de Cr₂O₃. Junto a ella se forma óxido mixto rico en Cr, en combinación con Al y Fe, según el análisis realizado en el apartado anterior.

La Al_2O_3 , tal como se puede observar en la Figura 4.80b y Figura 4.80f, rodea parcialmente las fases metálicas Co-Ni-Cr-Al, pero con menor intensidad que en casos anteriores. Sin embargo, la Al_2O_3 sí que forma una capa continua en la parte superior de la capas de Cr_2O_3 , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, favoreciendo su protección contra la oxidación.

La ZrO_2 formada a partir del Zr (Figura 4.79i), y el oxígeno (Figura 4.79d), se distribuye de forma dispersa por el recubrimiento y coincide en la misma situación que el Y (Figura 4.79f).

El Fe se difunde a través del recubrimiento llegando a alcanzar un espesor medio inferior de 30 μm según la Figura 4.80c. El Fe está presente en las fases metálicas compuestas por Fe-Co-Ni tal como se ha analizado en los apartados anteriores. La adición de 40% ZrO_2 a la aleación comercial de CoNiCrAlY ha supuesto una disminución de la difusión del Fe de aproximadamente 20 μm de espesor respecto al recubrimiento CoNiCrAlY.

Según la distribución del oxígeno (Figura 4.79d) y del aluminio (Figura 4.79g) de los mapping de la Figura 4.80, en la zona más externa del recubrimiento no se distingue la formación de una capa continua de Al_2O_3 .

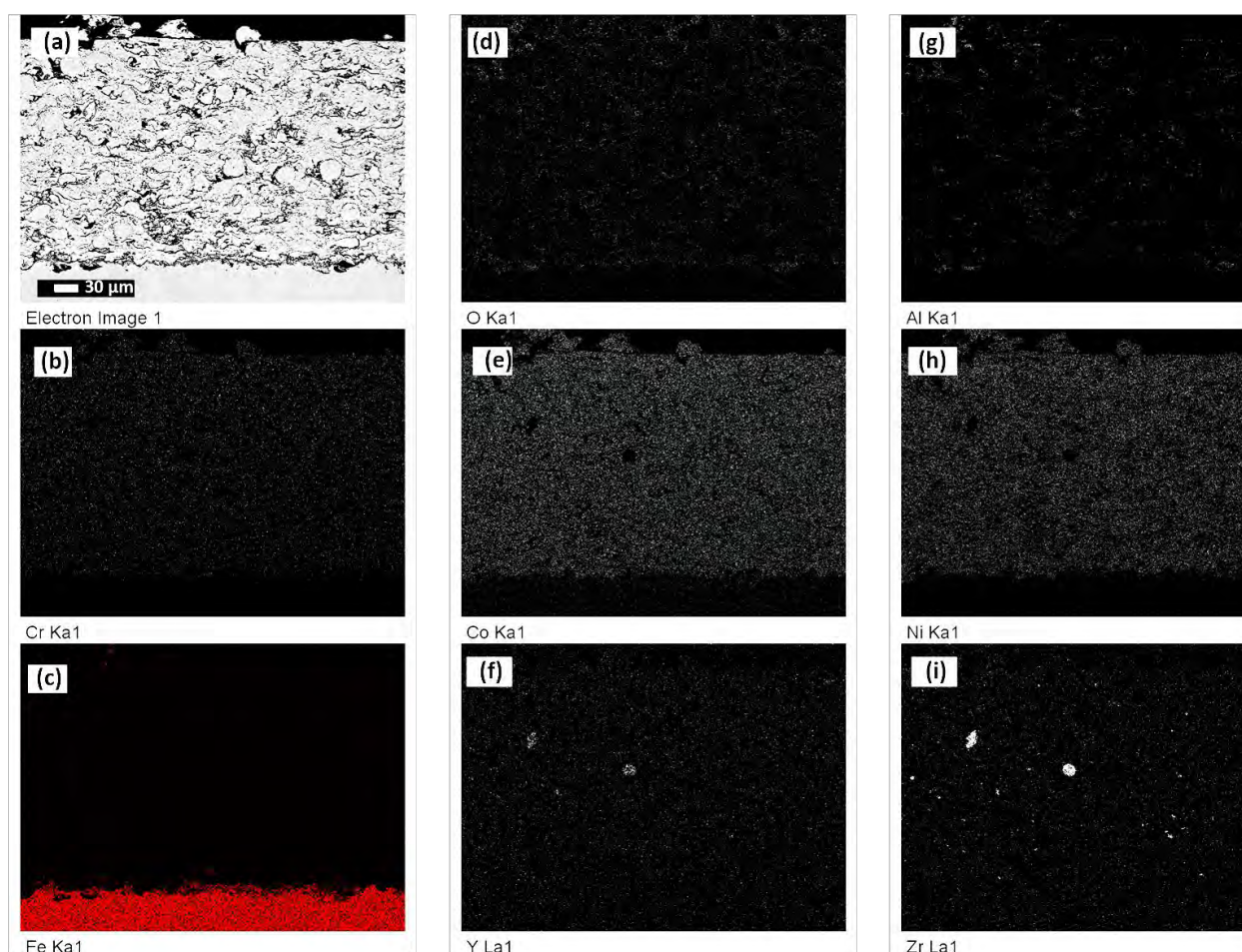


Figura 4.79. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

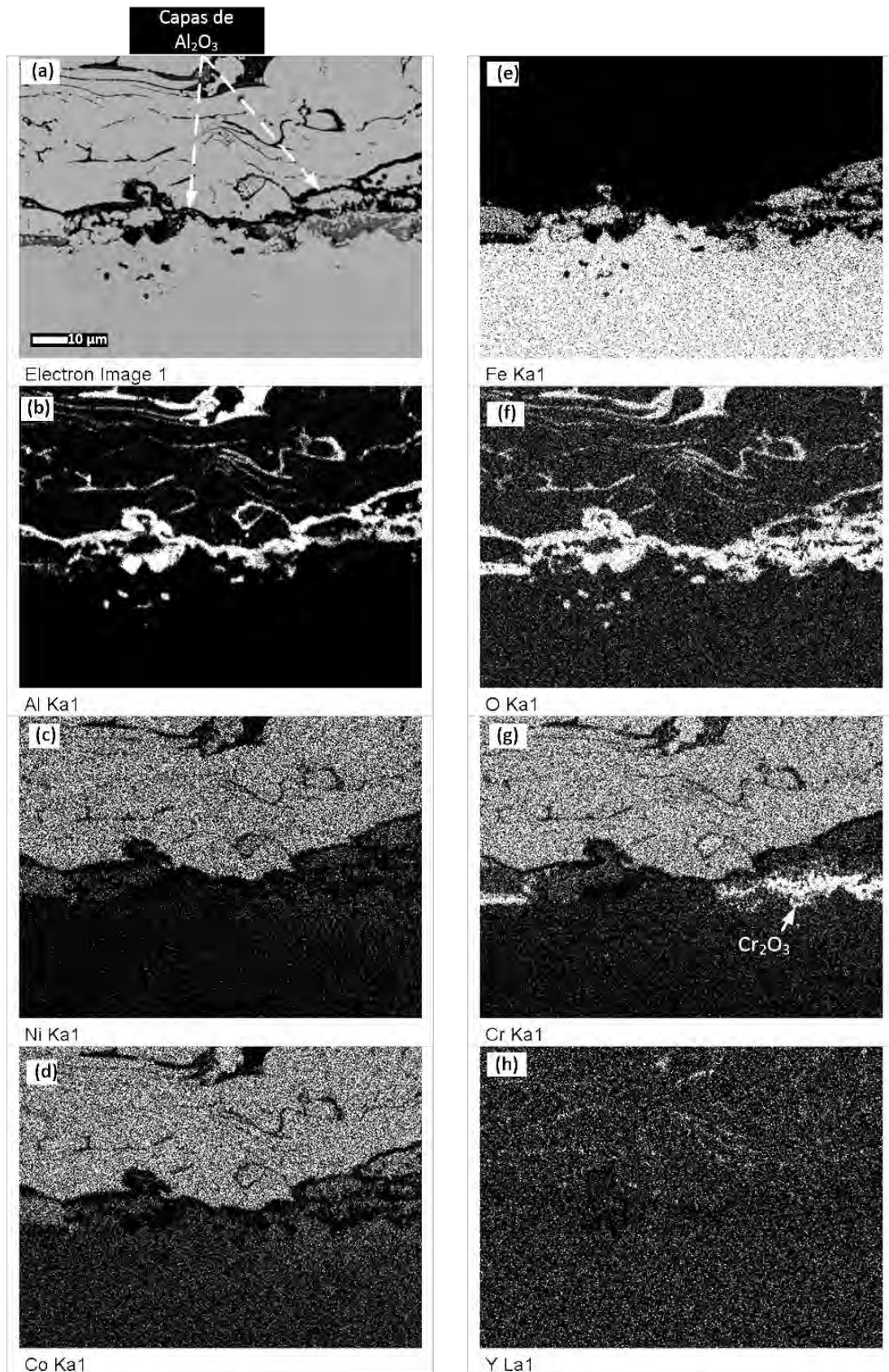


Figura 4.80. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO_2 , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.5.7. COMPARATIVA COMPORTAMIENTO RECUBRIMIENTOS CoNiCrAlY A OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS

4.5.7.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La comparativa de la cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento CoNiCrAlY con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al_2O_3 y ZrO_2 dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110, se muestra en la Figura 4.81.

La muestra del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 , de entre las 6 curvas, es la que presenta mayor amortiguación a partir del periodo de transición.

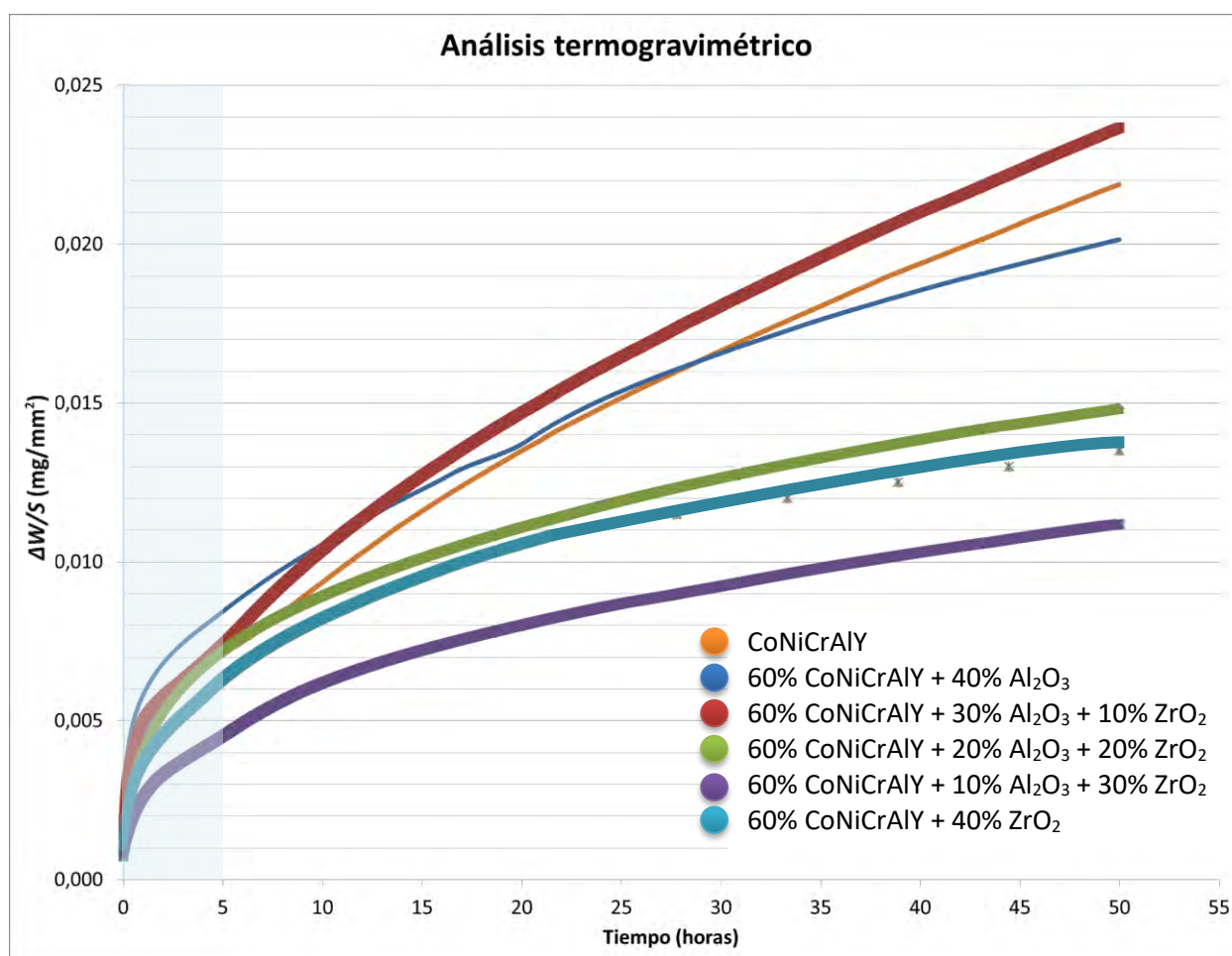


Figura 4.81. Comparativa de la cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento CoNiCrAlY con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al_2O_3 y ZrO_2 dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110.

La comparativa del valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento CoNiCrAlY con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al_2O_3 y ZrO_2 dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110, se muestra en la Tabla 4.27.

La muestra 60% CoNiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂, de entre todas ellas, es la que presenta el menor valor de $K_p = 7,88 \cdot 10^{-10}$ y un valor de $K_l = 4 \cdot 10^{-8}$.

Recubrimiento	K_p [mg ² ·(mm ⁴ ·s ⁻¹)]	K_l [mg ² ·(mm ⁴ ·s ⁻¹)]
CoNiCrAlY	$2,59 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-8}$
60% CoNiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃	$2,51 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-8}$
60% CoNiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂	$3,05 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
60% CoNiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂	$1,48 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$
60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂	$7,88 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-8}$
60% CoNiCrAlY + 40% ZrO ₂	$1,87 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$

Tabla 4.27. Comparativa del valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) del recubrimiento CoNiCrAlY con sus correspondientes modificaciones.

4.5.7.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La comparativa de las fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento CoNiCrAlY con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al₂O₃ y ZrO₂ dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110, se muestra en la Tabla 4.28. La Al₂O₃ se identifica en todos los recubrimientos, mientras que el NiO solamente se identifica en el recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂. El compuesto intermetálico rico en aluminio (AlNi₃) tiene presencia en los recubrimientos CoNiCrAlY, 60% CoNiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂ y 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO₂.

	Óxido de níquel (NiO)	Aluminio hierro (AlFe)	Nicromita (NiCr ₂ O ₄)	Alúmina (Al ₂ O ₃)	Hierro Níquel (FeNi ₃)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO ₄)	Óxido de cobalto níquel (Co ₂ NiO ₄)	Aluminio Níquel (AlNi ₃)	Hercinita (Fe _{0.807} Al _{0.193})(Al _{1.807} Fe _{0.193})O ₄	Óxido de hierro níquel aluminio (Fe _{0.99} Ni _{0.60} Al _{1.10})O ₄
CoNiCrAlY				✓	✓		✓	✓		
60%CoNiCrAlY + 40%Al ₂ O ₃				✓	✓		✓			
60% CoNiCrAlY + 30%Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂				✓	✓		✓		✓	
60% CoNiCrAlY + 20%Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂	✓		✓	✓					✓	
60% CoNiCrAlY + 30%Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂		✓		✓				✓		✓
60% CoNiCrAlY + 40% ZrO ₂				✓				✓		

Tabla 4.28. Comparativa de las fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento CoNiCrAlY con sus correspondientes modificaciones.

4. 6. RECUBRIMIENTOS CoNiCrAlYT_a

En este apartado se presenta el análisis de los resultados de oxidación a 900 °C de temperatura de los recubrimientos de CoNiCrAlYT_a y sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al₂O₃ y ZrO₂, dispersas en su matriz.

4.6.1. RECUBRIMIENTO CoNiCrAlYT_a

4.6.1.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La cinética de la oxidación, a 900 °C durante 50 horas, del recubrimiento CoNiCrAlYT_a, descrito en el capítulo 2, se analiza en este apartado. La Figura 4.82 muestra la representación gráfica de ($\Delta W/S$) en función del tiempo (t) según los resultados del ensayo, donde se pueden distinguir una zona de transición y una zona estable.

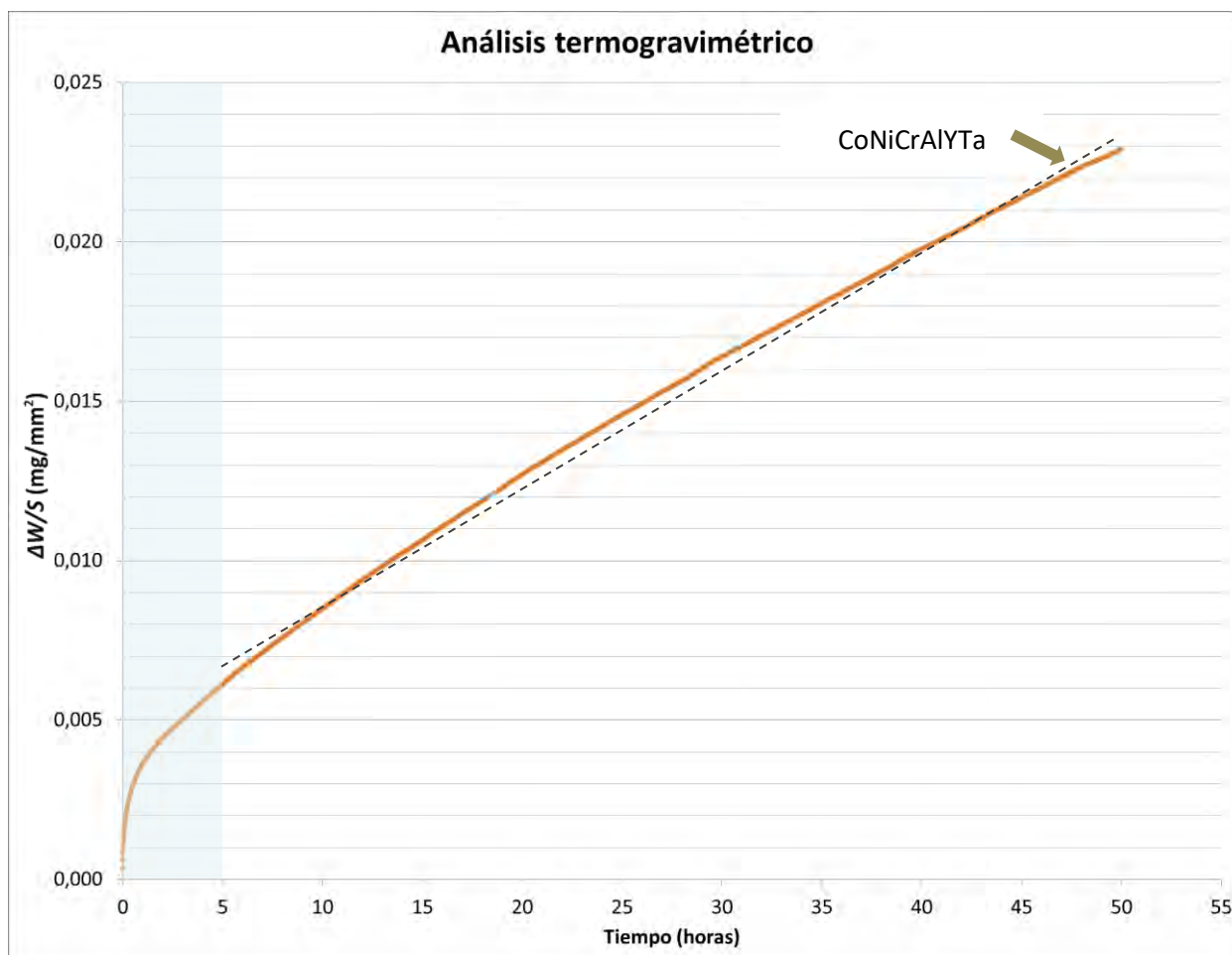


Figura 4.82. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento CoNiCrAlYT_a proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

A partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento CoNiCrAlYTa se realizaron ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal. Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la Tabla 4.29

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
CoNiCrAlYTa	$2,56 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4.29. Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento CoNiCrAlYTa.

4.6.1.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial del recubrimiento CoNiCrAlYTa después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se representa en la Figura 4.83. Analizando este difractograma se determinan las fases que se forman en la superficie del recubrimiento.

El espectro muestra el óxido de níquel (NiO) como formación mayoritaria en la superficie del recubrimiento. La fase cristalina identificada se muestra de forma resumida en la Tabla 4.30.

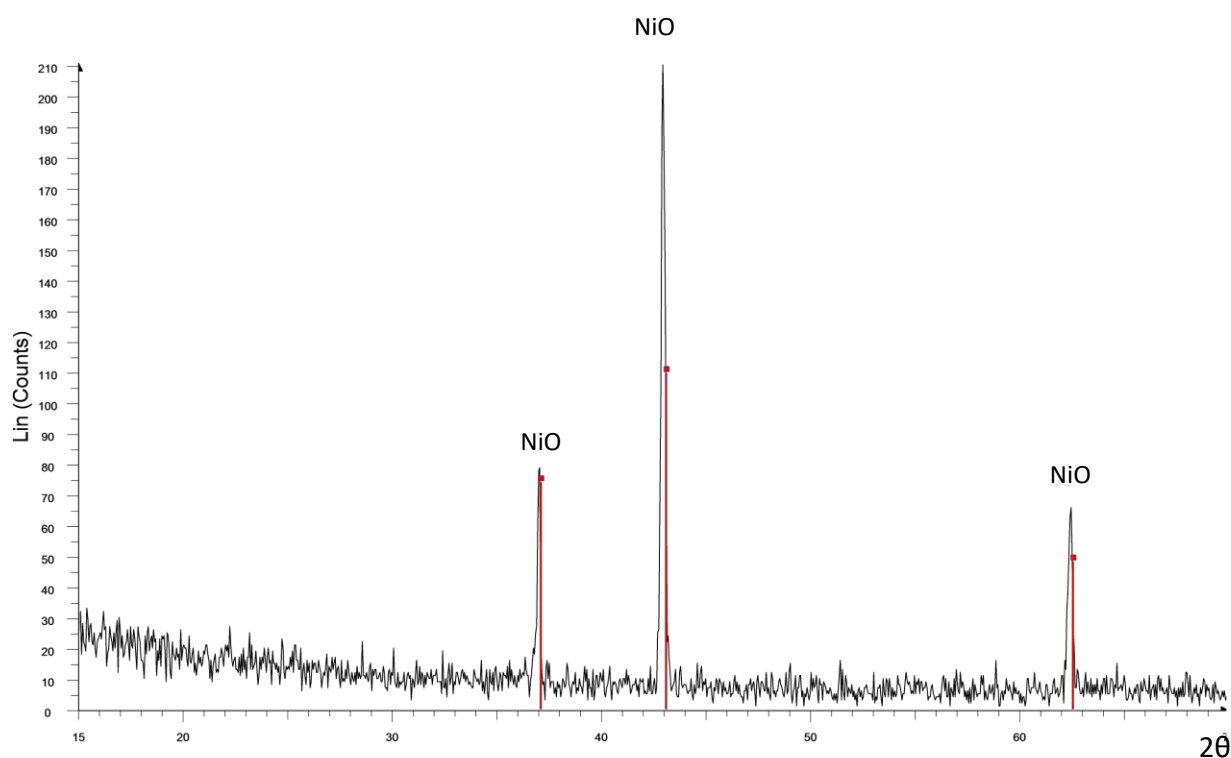


Figura 4.83. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CoNiCrAlYTa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruita (Ni ₃ Fe)	Nicromita (NiCr ₂ O ₄)	Alúmina (Al ₂ O ₃)	Níquel Zirconio (ZrNi ₂)	Hierro Níquel (FeNi ₃)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO ₄)
CoNiCrAlYTa	✓						

Tabla 4.30. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento CoNiCrAlYTa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.6.1.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

4.6.1.3.a. Estudio micrográfico de las fases

Una serie de micrografías MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento CoNiCrAlYTa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se presentan en la Figura 4.84 y la Figura 4.85.

En la zona de interfase sustrato/recubrimiento que está en contacto con el sustrato (Figura 4.84b y Figura 4.84c, en mayor detalle) se observa la existencia de fases metálicas compuestas por Fe-Ni-Co (punto 4 de la Figura 4.84b, gris claro) rodeadas por óxidos de Fe-Cr-Al (puntos 1, 2, 3 y 5 de la Figura 4.84b, gris medio). Además se identifican fases de Ta (punto 1 de la Figura 4.84c, blanco brillante) distribuidas homogéneamente en el interior de las fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr (punto 7 de la Figura 4.84b, blanco).

La zona comprendida desde el material base hasta la capa más externa del recubrimiento está compuesta mayoritariamente por fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr-Al (punto 2 de la Figura 4.84c, blanco). Estas fases están envueltas por óxidos de Co-Ni-Cr-Al (punto 5 de la Figura 4.84c, gris oscuro). En el interior de las fases metálicas compuestas por Co-Ni-Cr-Al se identifica el Ta (punto 1 de la Figura 4.84c, blanco brillante) que se distribuyen uniformemente por el recubrimiento, tal y como se puede corroborar en los mapas de rayos X de los elementos de la Figura 4.86, la Figura 4.87 y Figura 4.88.

La capa más externa del recubrimiento está compuesta por óxidos de Co-Ni-Cr-Al, con Y y Ta en su composición (punto 1 de la Figura 4.85b, gris oscuro), los cuales no forman una capa continua. Debajo de estas capas de óxidos, se disponen las fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr (punto 2 y 3 de la Figura 4.85b, blanco).

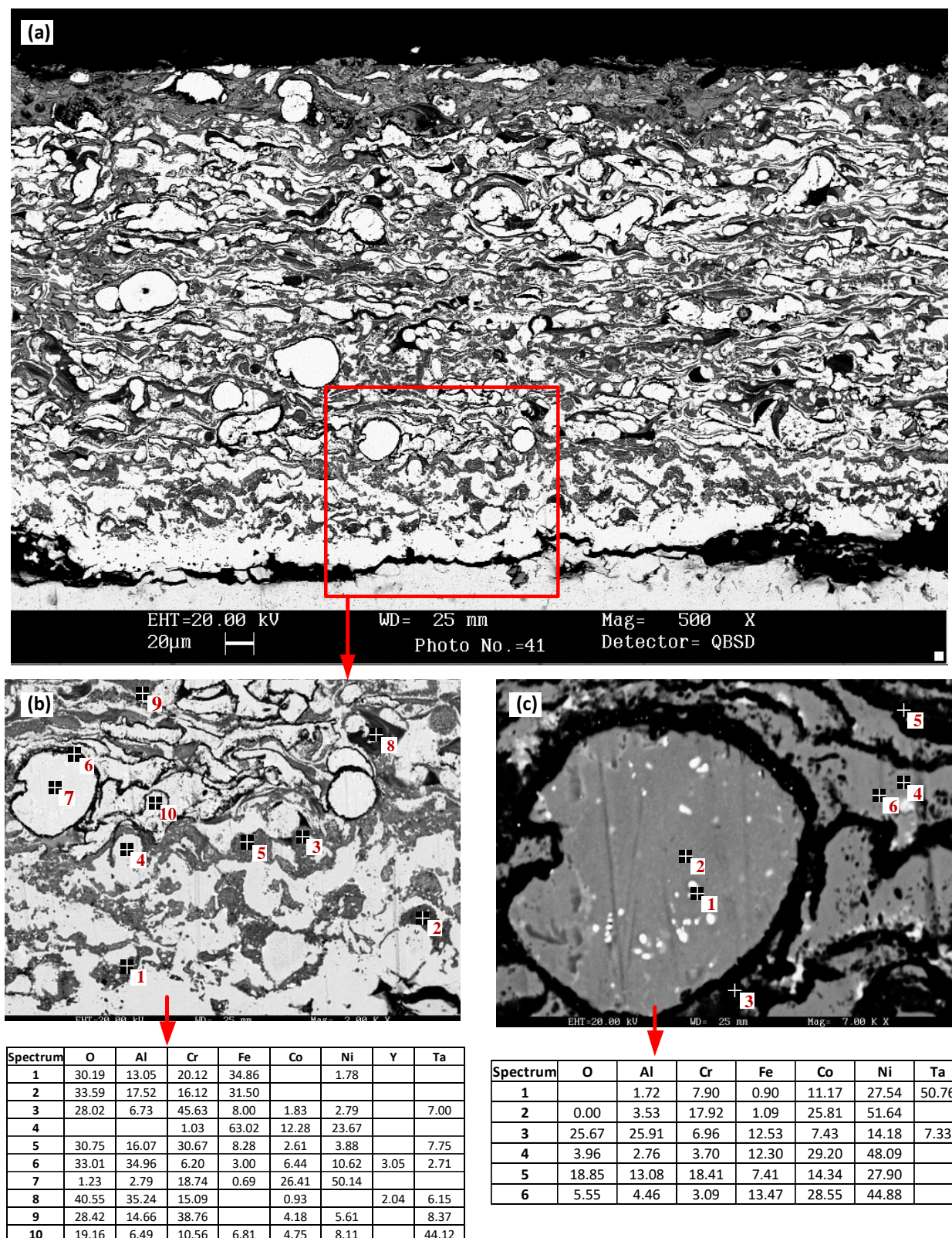
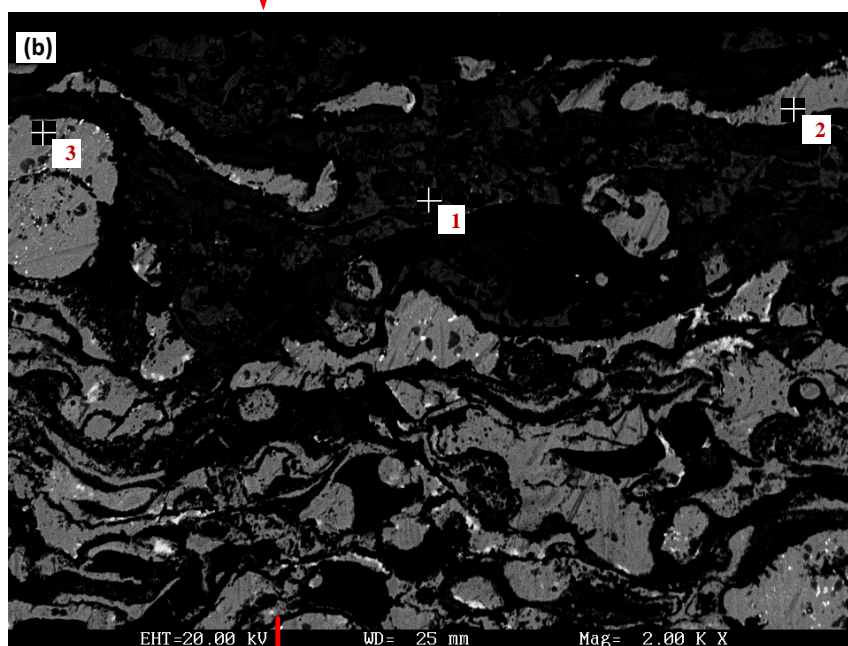
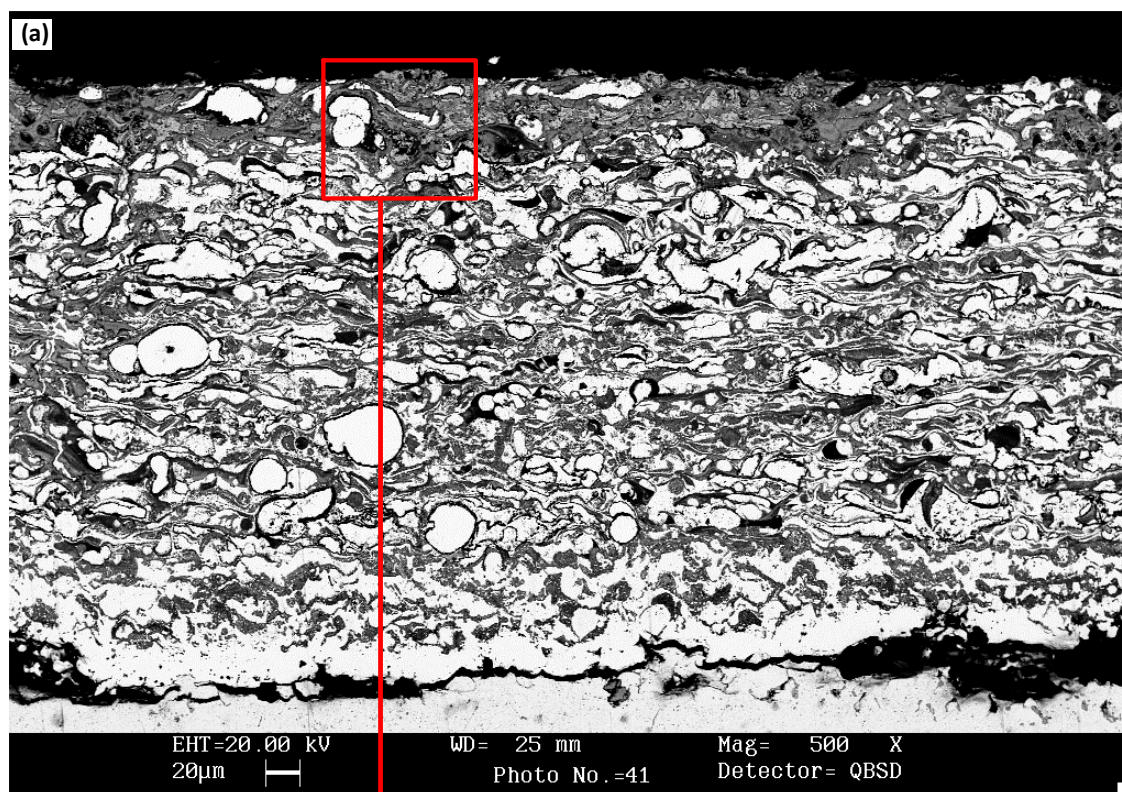


Figura 4.84. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento CoNiCrAlYTa, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.



Spectrum	O	Al	Cr	Co	Ni	Y	Ta
1	29.97	11.87	18.62	17.69	11.84	1.44	8.57
2	0.94		4.65	32.22	62.19		
3	1.53		16.74	26.90	54.83		

Figura 4.85. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento CoNiCrAlYTa, en la zona más externa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.6.1.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

Las micrografías de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento CoNiCrAlY, donde se muestra la distribución de los distintos elementos a lo largo del recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se recogen en la Figura 4.86, la Figura 4.87 y Figura 4.88.

La difusión del Fe se evidencia por la existencia de óxidos de Fe-Cr-Al y fases metálicas de Fe-Ni-Co en la zona de interfase sustrato/recubrimiento. Según la Figura 4.86e y la Figura 4.87e, la difusión del Fe alcanza un espesor medio de hasta 70 μm , aproximadamente.

El oxígeno, según se puede observar en la Figura 4.86d, la Figura 4.87f y Figura 4.88f, se difunde en el recubrimiento formando los óxidos de Co-Ni-Cr-Al que rodean parcialmente las fases metálicas Co-Ni-Cr. Según la distribución del oxígeno del mapping de la Figura 4.88f, en la capa más externa del recubrimiento, se forman óxidos de Co-Ni-Cr-Al. Debajo de estas capas de óxidos, se sitúan de las fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr (blanco).

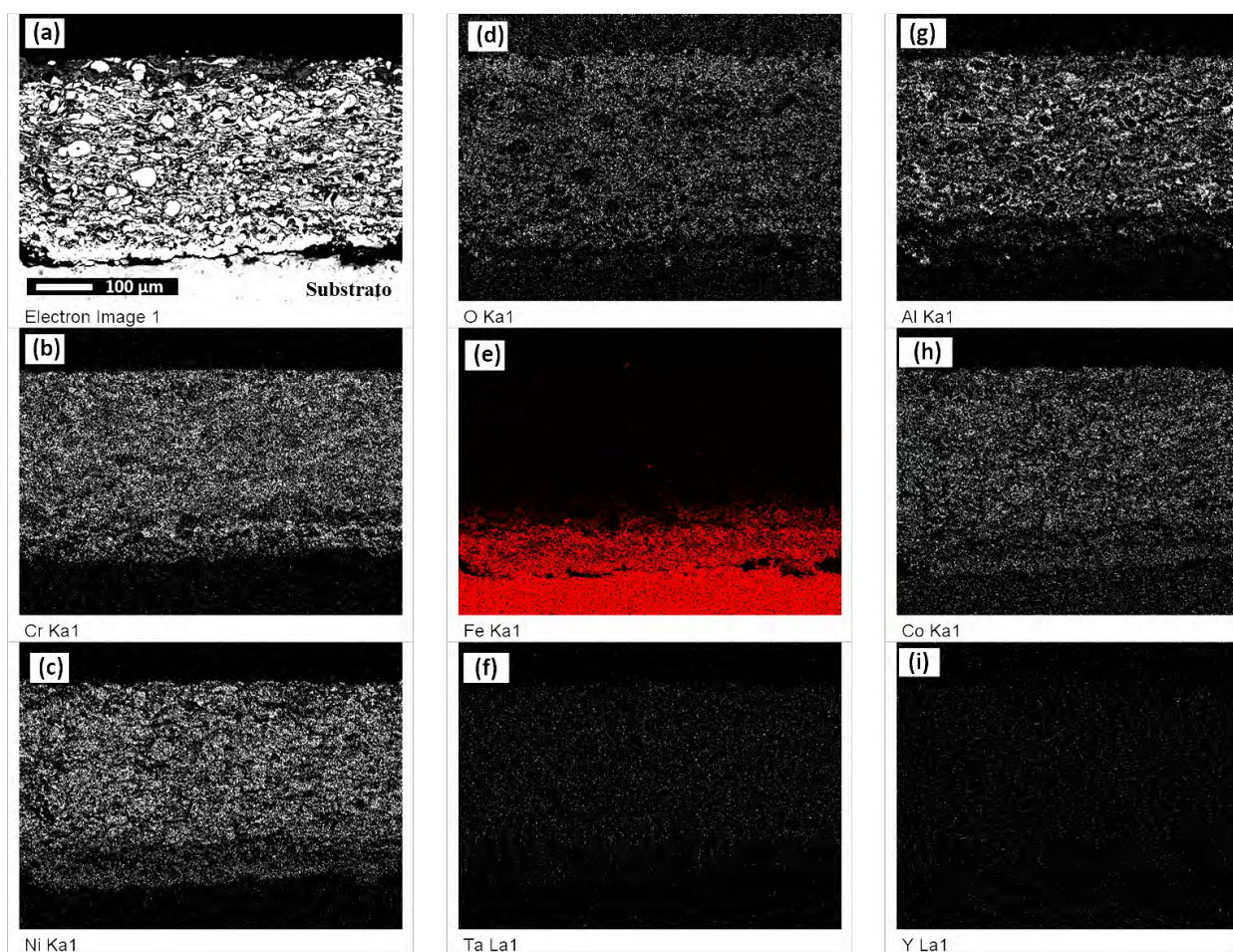


Figura 4.86. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento CoNiCrAlYT_a, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

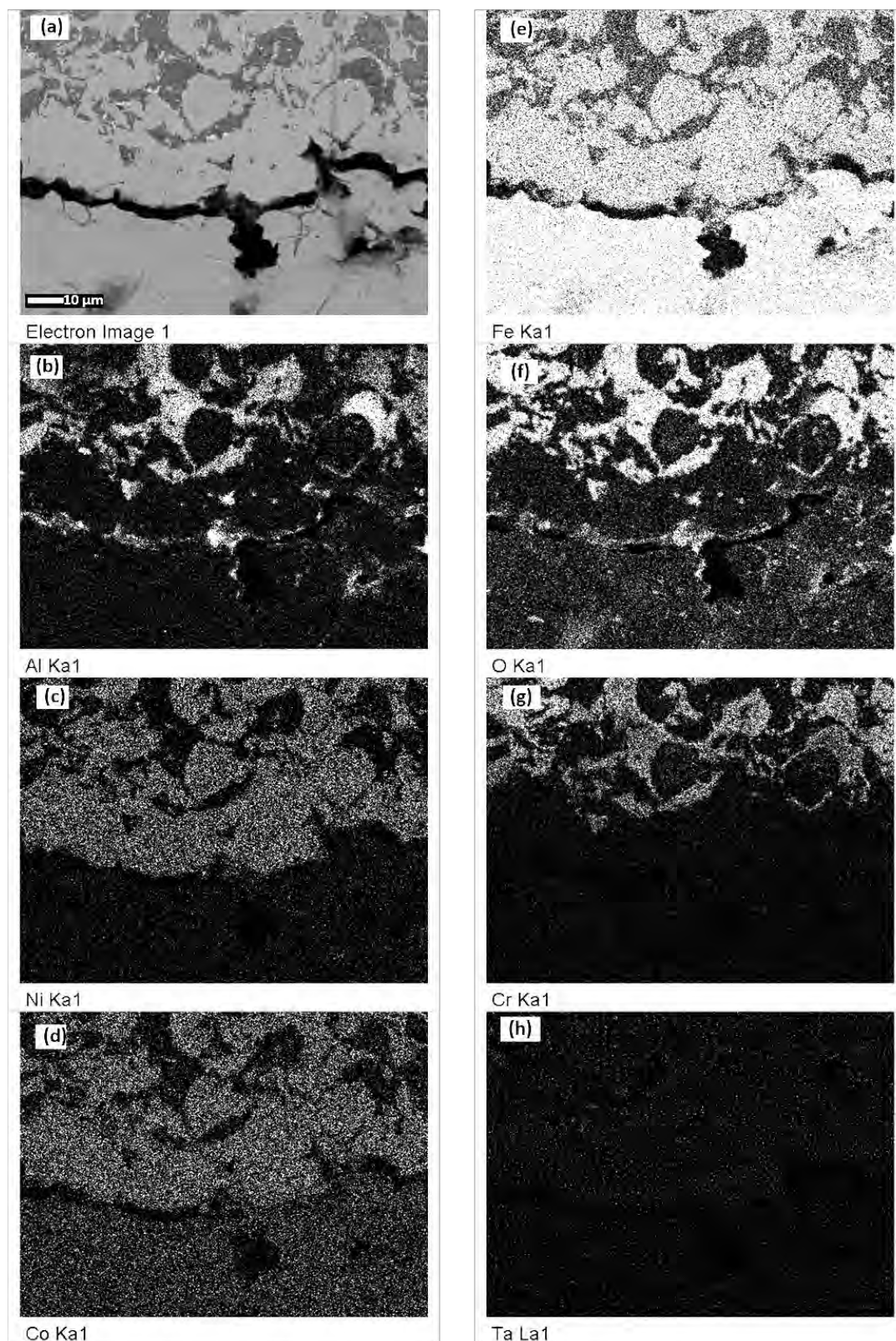


Figura 4.87. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento CoNiCrAlYTa, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

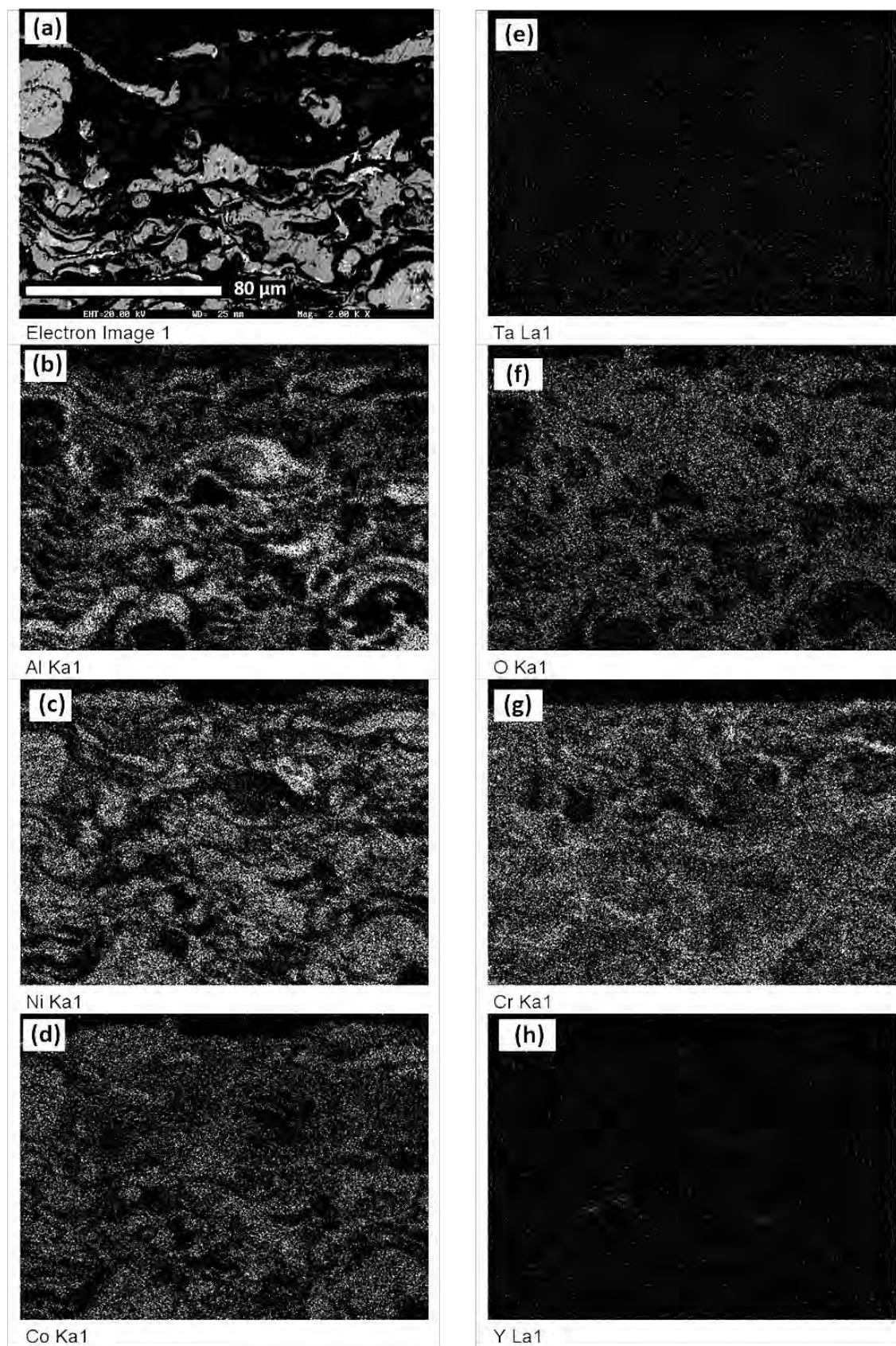


Figura 4.88. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento CoNiCrAlYTa, en la zona más externa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.6.2. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlYT_a + 40% Al₂O₃

4.6.2.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La cinética de la oxidación del recubrimiento comercial CoNiCrAlYT_a con un 40% en masa de refuerzo cerámico de Al₂O₃ sigue una ley parabólica, tal como se observa en la Figura 4.89. El recubrimiento fue sometido a un analizador termogravimétrico (TGA) a 900 °C durante 50 horas

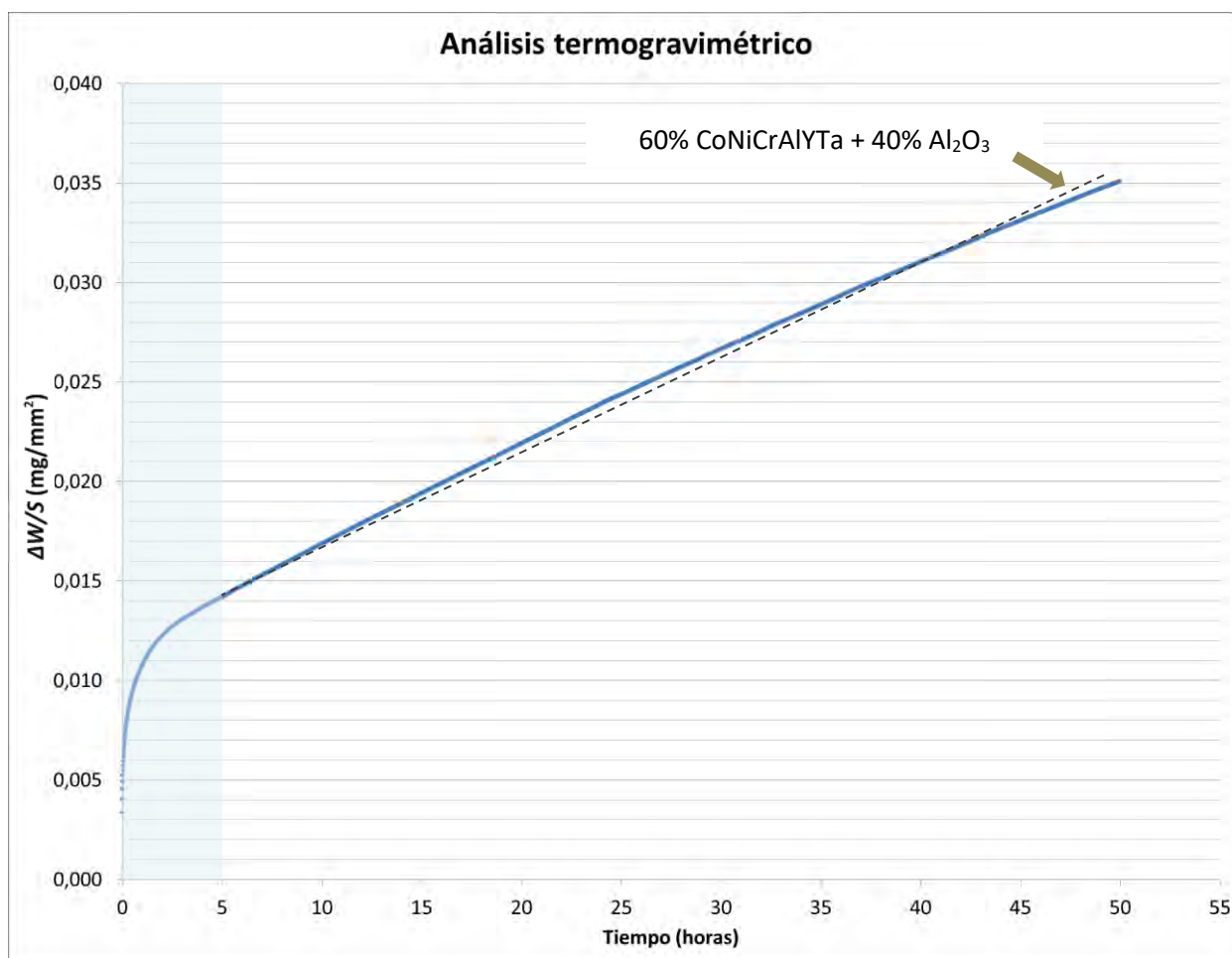


Figura 4.89. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 40% Al₂O₃ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

A partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 40% Al₂O₃ se realizaron ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal. Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la Tabla 4.31

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
60% CoNiCrAlYTaN + 40% Al_2O_3	$6,85 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4.31. Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTaN + 40% Al_2O_3 .

4.6.2.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El análisis de los patrones de difracción de rayos X permite determinar las fases que se forman en la superficie del recubrimiento. El espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTaN + 40% Al_2O_3 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se representa en la Figura 4.90.

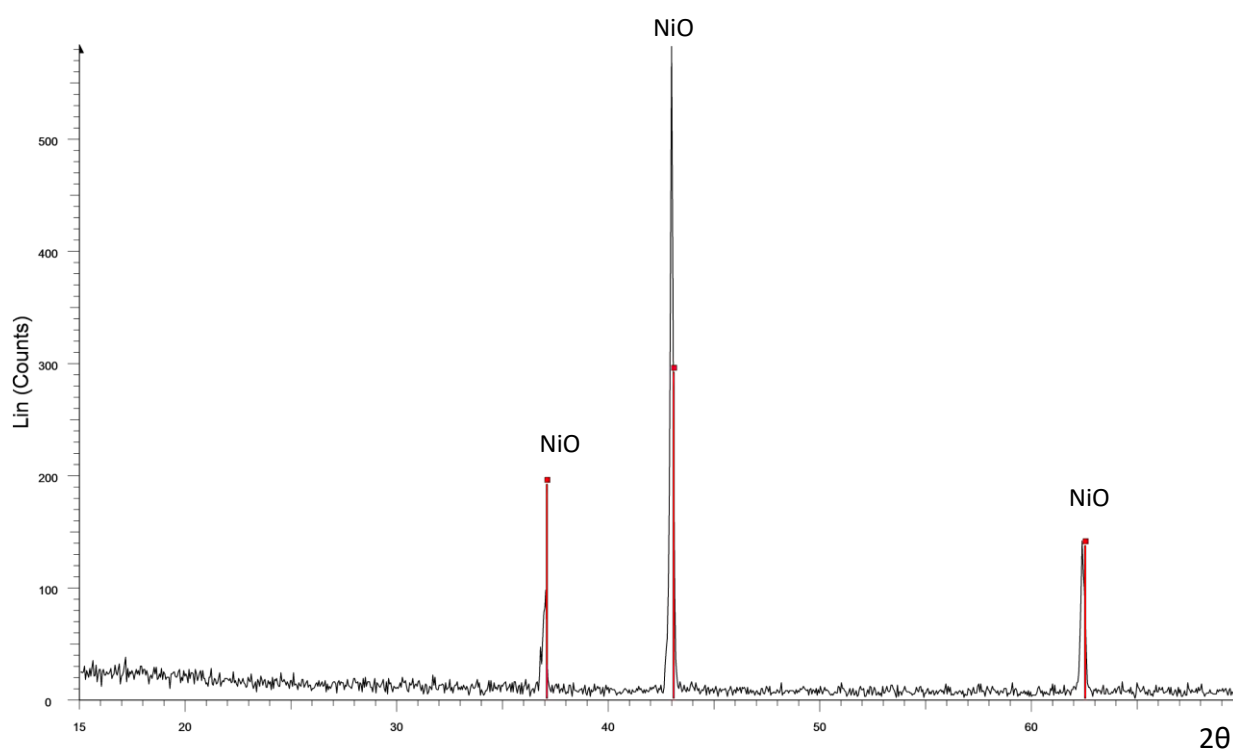


Figura 4.90. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTaN + 40% Al_2O_3 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

El espectro muestra el óxido de níquel (NiO) como formación mayoritaria en la superficie del recubrimiento. La fase cristalina identificada se muestra en la Tabla 4.32.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruita (Ni ₃ Fe)	Nicromita (NiCr ₂ O ₄)	Alúmina (Al ₂ O ₃)	Níquel Zirconio (ZrNi ₂)	Hierro Níquel (FeNi ₃)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO ₄)
CoNiCrAlYT _a	✓						

Tabla 4.32. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 40% Al₂O₃, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.6.2.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

4.6.2.3.a. Estudio micrográfico de las fases

Las micrografías MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 40% Al₂O₃, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se presentan en la Figura 4.91 y la

Figura 4.92.

En la zona de interfase sustrato/recubrimiento (Figura 4.91a y Figura 4.91b, en mayor detalle) se observa la existencia de fases metálicas compuestas por Fe-Ni (punto 2 de la Figura 4.91b, gris claro) rodeadas por óxidos de Fe-Ni-Cr-Co-Al (punto 4 de la Figura 4.91b, gris oscuro) y óxidos de Fe-Cr-Al (puntos 3 y 5 de la Figura 4.91b, gris medio).

La zona comprendida desde el material base hasta la capa más externa del recubrimiento, según la Figura 4.91a y

Figura 4.92a, está compuesta mayoritariamente por fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr-Al (punto 1 de la

Figura 4.92b, blanco). Estas fases están envueltas por óxidos de Co-Ni-Cr-Al (punto 5 de la

Figura 4.92b, gris oscuro), en cuya composición se puede apreciar incluso un 1.73% de Fe. Esto se corresponde con que el Fe se difunde a lo largo del recubrimiento y no solo en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, tal y como se puede corroborar en los mapas de rayos X de los elementos de la Figura 4.93.

La Al₂O₃ (punto 2 de la

Figura 4.92b, negro) se distribuye de forma dispersa a lo largo del recubrimiento sin llegar a rodear completamente las fases metálicas de Ni-Co-Cr. La forma que adopta la Al₂O₃ es irregular y de diferentes tamaños.

La capa más externa del recubrimiento está compuesta por óxidos de Co-Ni-Cr-Al, con Ta en su composición (punto 1 de la Figura 4.85b, gris oscuro), los cuales no forman una capa continua. Debajo de estas capas de óxidos, se disponen las fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr (punto 2 y 3 de la Figura 4.85b, blanco).

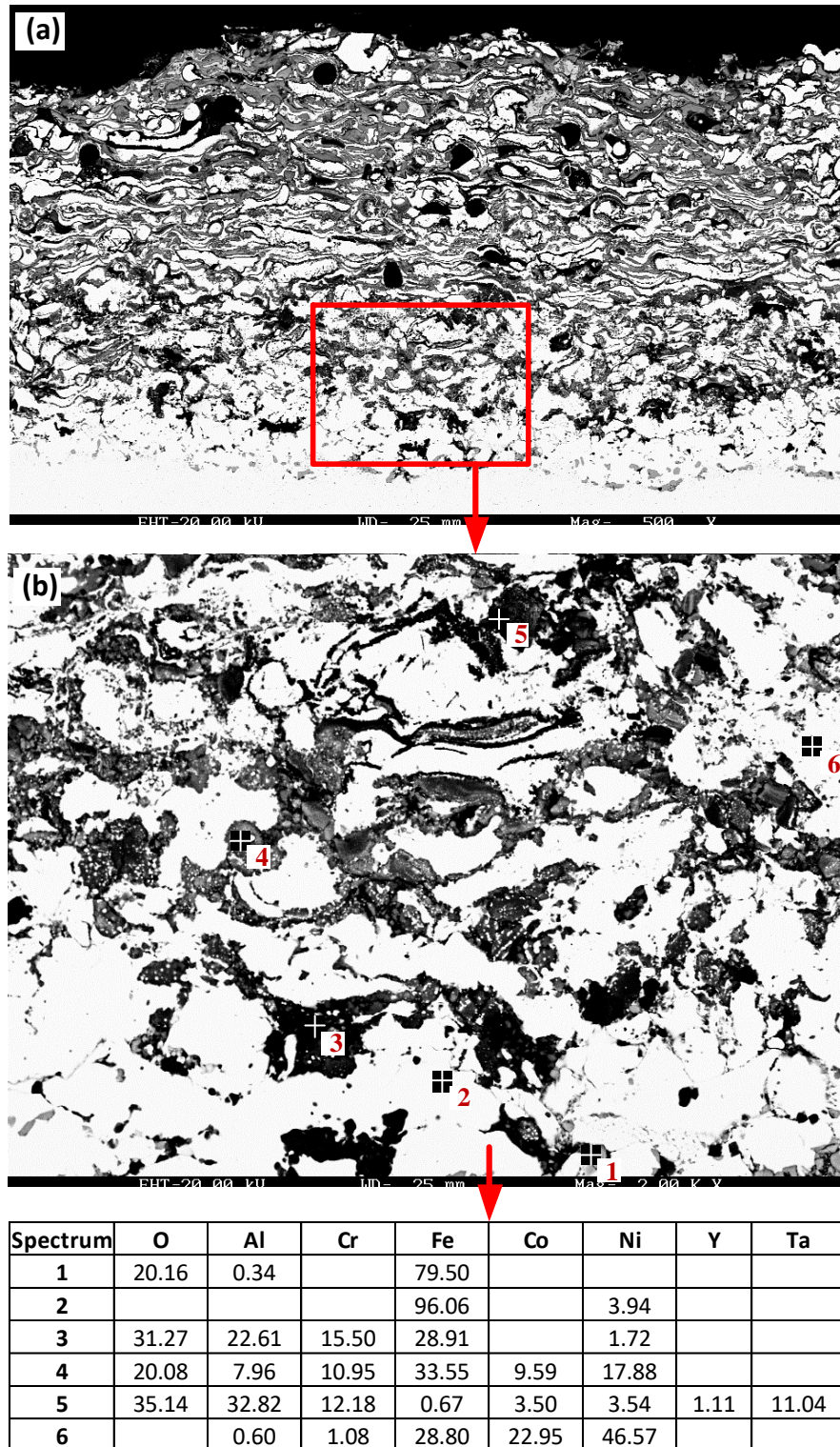


Figura 4.91. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% Al_2O_3 , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

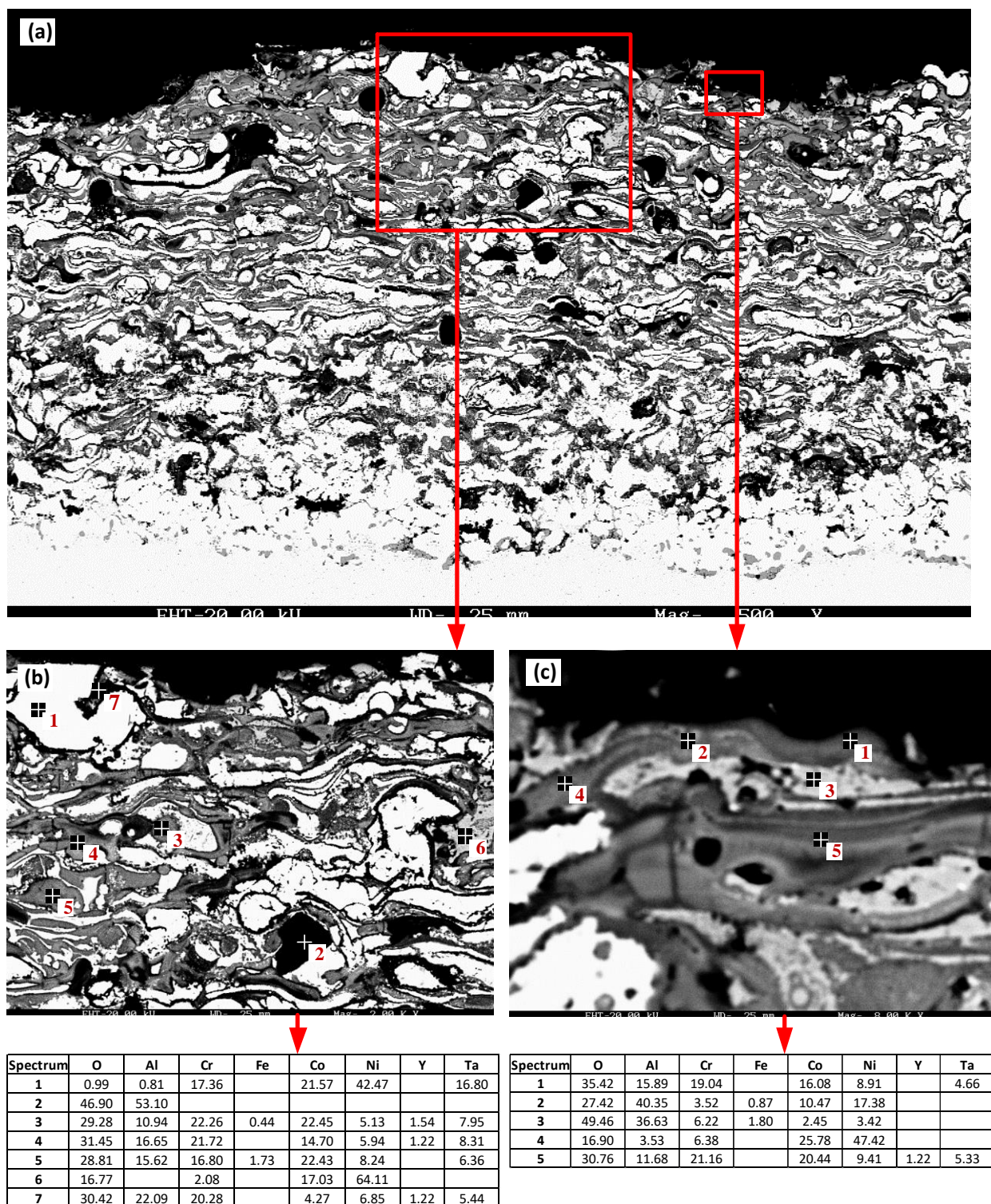


Figura 4.92 Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% Al_2O_3 , en la zona más externa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.6.2.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

La micrografía de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del 60% CoNiCrAlYT_a + 40% Al₂O₃, donde se muestra la distribución de los distintos elementos a lo largo del recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se recogen en la Figura 4.93.

El Fe se difunde hacia el interior del recubrimiento, hecho que se evidencia por la existencia de óxidos de Fe-Ni-Cr-Co-Al y fases metálicas de Fe-Ni-Co en la zona de interfase sustrato/recubrimiento. Según la Figura 4.93e, la difusión del Fe alcanza un espesor medio superior a 70 µm, aproximadamente. El oxígeno, según se puede observar en la Figura 4.93f, se difunde en el recubrimiento formando los óxidos de Co-Ni-Cr-Al que rodean parcialmente las fases metálicas Co-Ni-Cr.

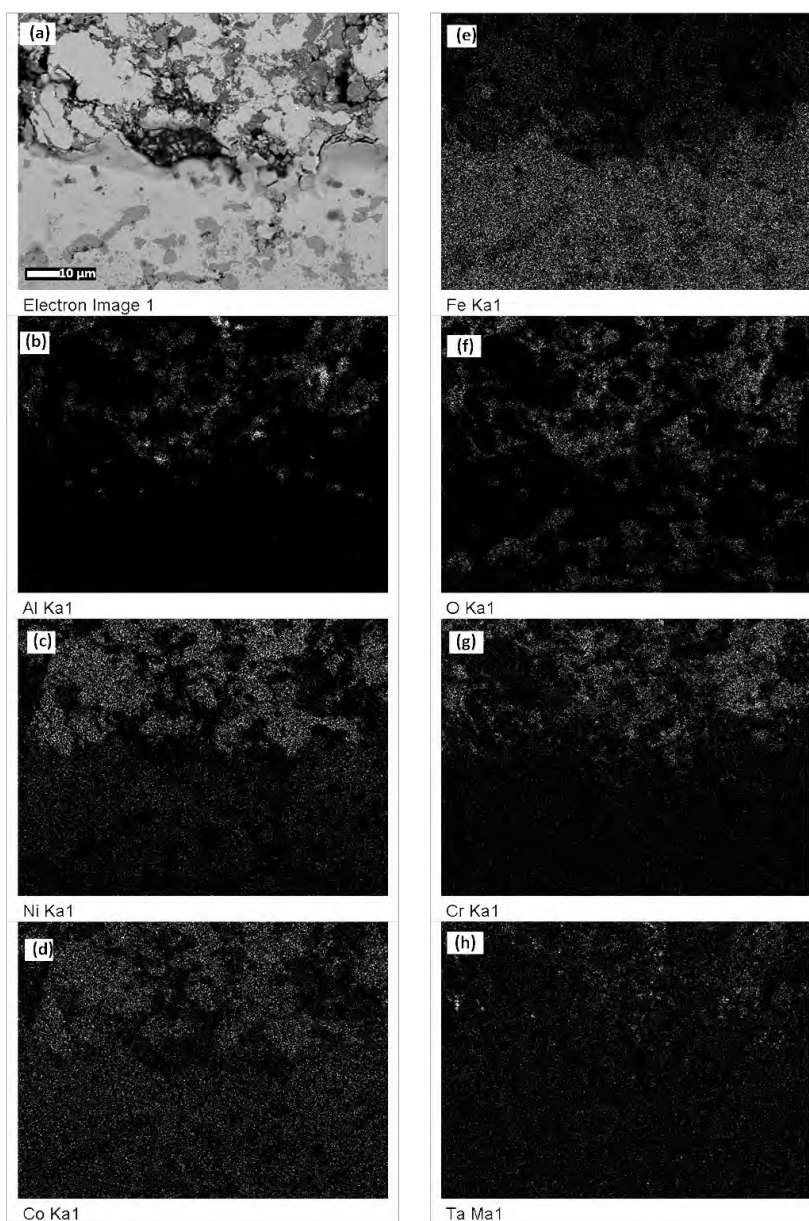


Figura 4.93. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 40% Al₂O₃, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.6.3. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlYT_a + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂

4.6.3.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La cinética de la oxidación, a 900 °C durante 50 horas, del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂ se plasma en la Figura 4. 94. La representación gráfica de ($\Delta W/S$) en función del tiempo (t) sigue una ley parabólica según los resultados del ensayo, donde se pueden distinguir una zona de transición y una zona estable.

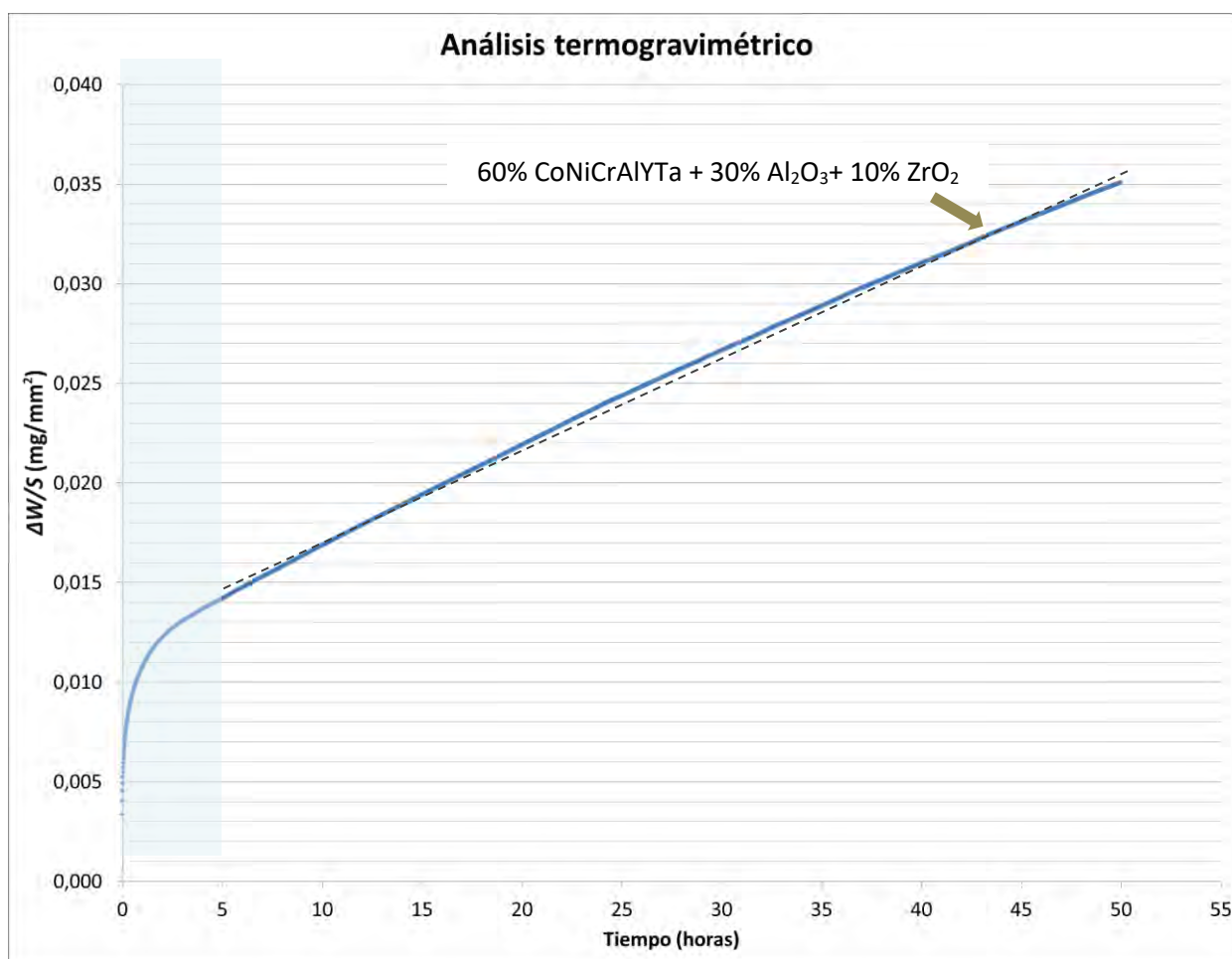


Figura 4. 94. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

A partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂ se realizaron ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal. Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la Tabla 4.33

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
60% CoNiCrAlYTaN + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2	$9,52 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4.33. Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTaN + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 .

4.6.3.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTaN + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se representa en la Figura 4.95. Analizando este difractograma se determinan las fases que se forman en la superficie del recubrimiento.

El espectro muestra el óxido de níquel (NiO) como formación mayoritaria en la superficie del recubrimiento. La fase cristalina identificada se muestra de forma resumida en la Tabla 4.34

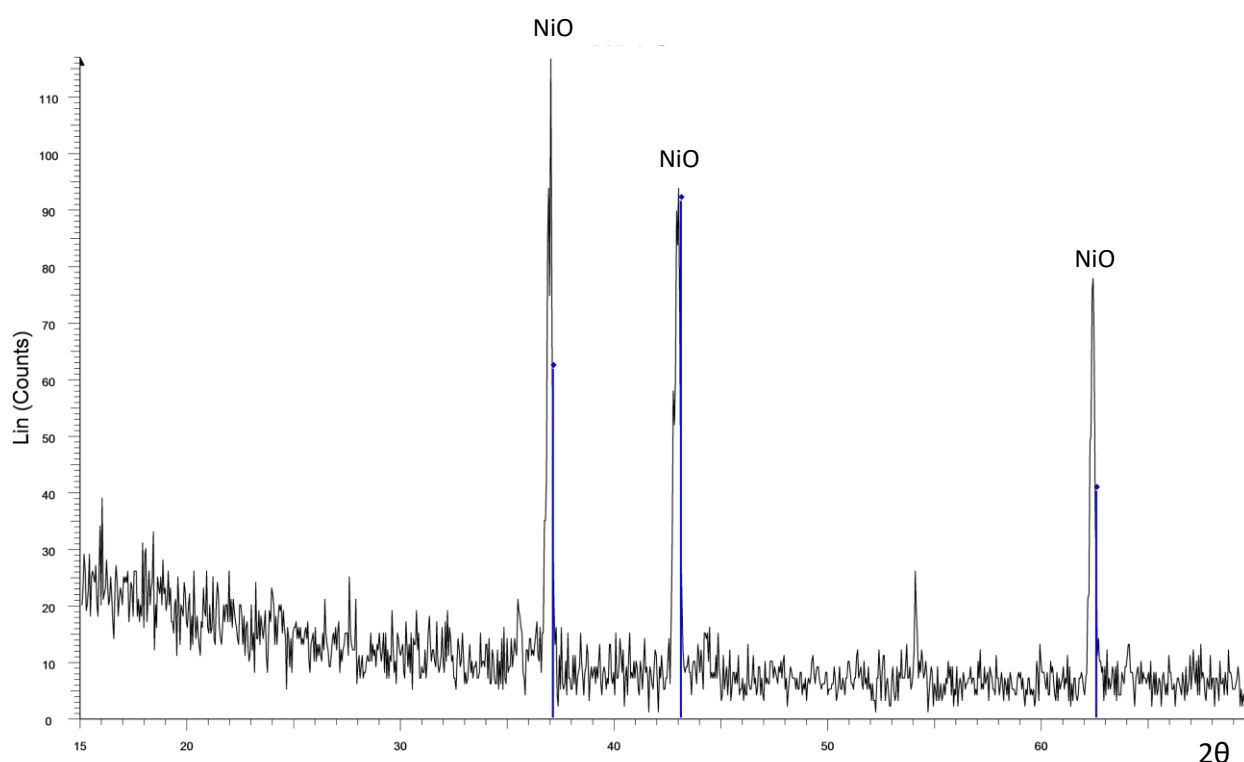


Figura 4.95. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTaN + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruita (Ni ₃ Fe)	Nicromita (NiCr ₂ O ₄)	Alúmina (Al ₂ O ₃)	Níquel Zirconio (ZrNi ₂)	Hierro Níquel (FeNi ₃)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO ₄)
60%CoNiCrAlYTa+ 30%Al ₂ O ₃ +10%ZrO ₂	✓						

Tabla 4.34. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.6.3.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

4.6.3.3.a. Estudio micrográfico de las fases

Las micrografías MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se presentan en la Figura 4.96 y la Figura 4.97.

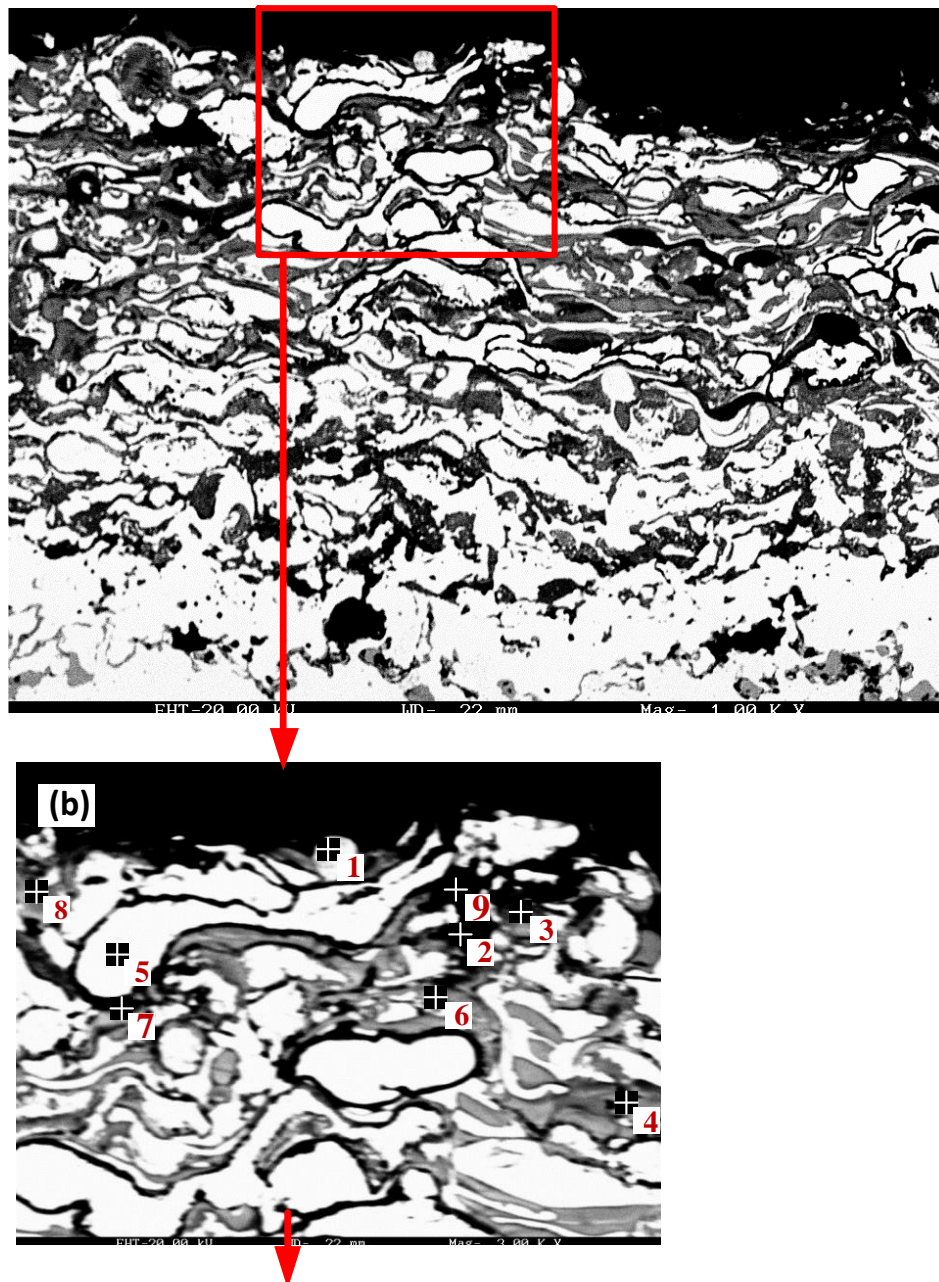
La zona comprendida desde el material base hasta la capa más externa del recubrimiento, según la Figura 4.96a y

Figura 4.92b, está compuesta mayoritariamente por fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr (punto 5 de la Figura 4.96b, blanco). Estas fases están envueltas por óxidos de Co-Ni-Cr-Al (punto 7 de la Figura 4.96b, gris oscuro), en cuya composición se puede apreciar incluso un 1.41% de Fe. Esto se corresponde con que el Fe se difunde a lo largo del recubrimiento y no solo en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, tal y como se puede corroborar en los mapas de rayos X de los elementos de la Figura 4.98, la Figura 4.100 y la Figura 4.99.

Además se identifican fases metálicas de Ni-Co-Cr con Ta en su composición (punto 3 de la Figura 4.97a, blanco brillante) distribuidas homogéneamente en el interior de las fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr (punto 2 de la Figura 4.97a, blanco).

La Al₂O₃ (negro) se distribuye de forma dispersa a lo largo del recubrimiento sin llegar a rodear completamente las fases metálicas de Ni-Co-Cr. La forma que adopta la Al₂O₃ es irregular y de diferentes tamaños.

La capa más externa del recubrimiento está compuesta por óxidos de Co-Ni-Cr-Al, con Ta en su composición (puntos 1, 3 y 8 de la Figura 4.96b, gris oscuro), los cuales no forman una capa continua. Debajo de estas capas de óxidos, se disponen las fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr (punto 5 de la Figura 4.96b, blanco).



Spectrum	O	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Y	Ta
1	10.95	0.72	15.84		14.93	57.56		
2	46.32	46.54	4.02		1.24	1.89		
3	31.63	20.21	6.53	1.03	12.54	28.07		
4	28.61	11.84	23.80		22.66	5.49	1.37	6.23
5	0.80		15.78		27.34	56.09		
6	26.69	12.26	20.52		23.90	11.49		5.14
7	22.09	24.53	30.16	1.41	7.27	9.03		4.67
8	20.32	9.62	19.18		23.73	27.14		
9	46.72	36.60	3.68	1.08	4.07	7.85		

Figura 4.96. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

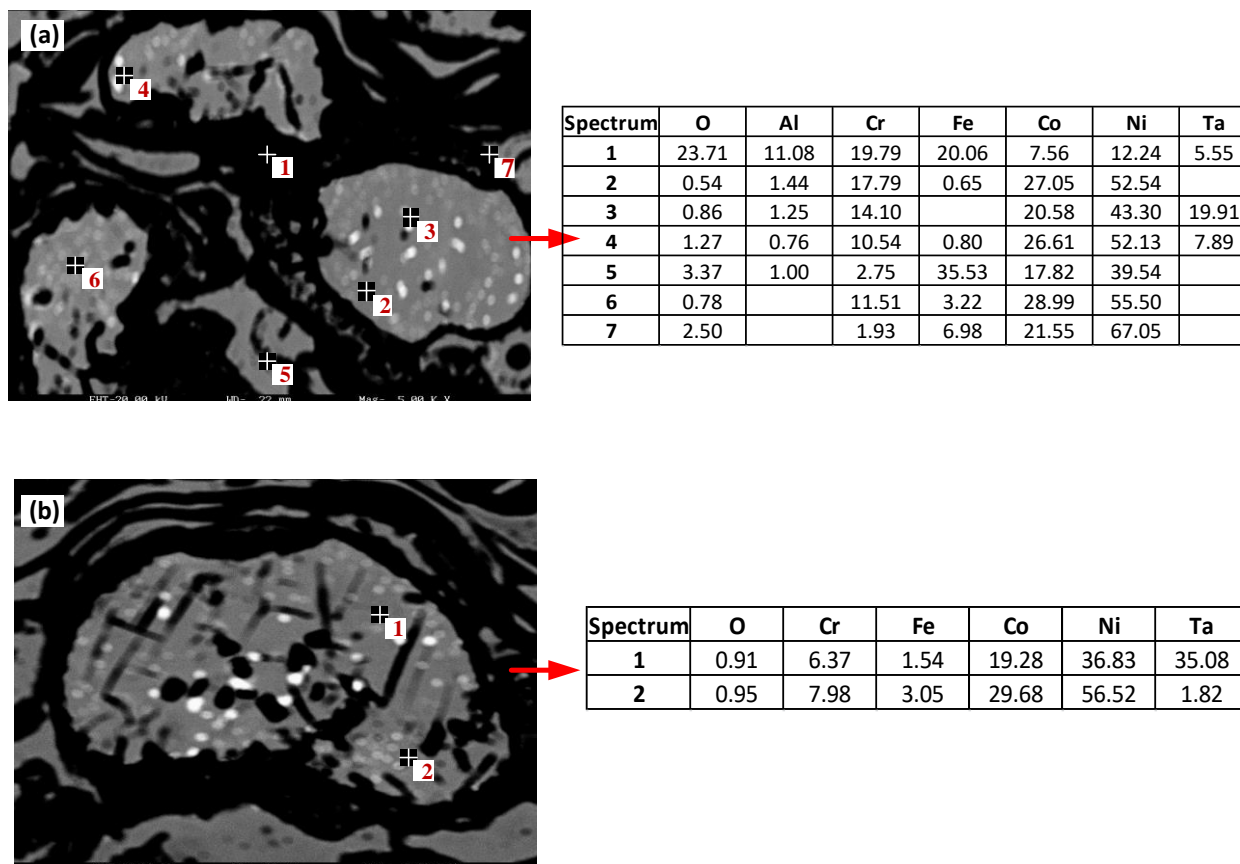


Figura 4.97. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.6.3.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

Las micrografías de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento CoNiCrAlYTa + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂, donde se muestra la distribución de los distintos elementos a lo largo del recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se recogen en la Figura 4.98, la Figura 4.99 y la Figura 4.100.

La difusión del Fe se evidencia por la existencia de óxidos de Fe-Cr-Al y fases metálicas de Fe-Ni-Co en la zona de interfase sustrato/recubrimiento. Según la Figura 4.98b, la Figura 4.99b y la Figura 4.100e, la difusión del Fe alcanza un espesor medio aproximadamente superior a 70 µm.

El oxígeno, según se puede observar en la Figura 4.98d, la Figura 4.99d y la Figura 4.100f, se difunde en el recubrimiento formando los óxidos de Co-Ni-Cr-Al, que rodean parcialmente las fases metálicas Ni-Co-Cr y óxidos de Cr-Fe-Co-Ni-Al, que rodean las fases metálicas de Co-Ni-Fe. Si se analiza la distribución del oxígeno y del aluminio, según los mapping de la Figura 4.98g, la Figura 4.99g y la Figura 4.100b, se puede deducir que se podrían formar capas de Al₂O₃ alrededor de las fases metálicas de Co-Ni-Cr, aunque de forma parcial. El Ta se distribuye de forma dispersa a lo largo de todo el recubrimiento, tal como representa en la Figura 4.100h.

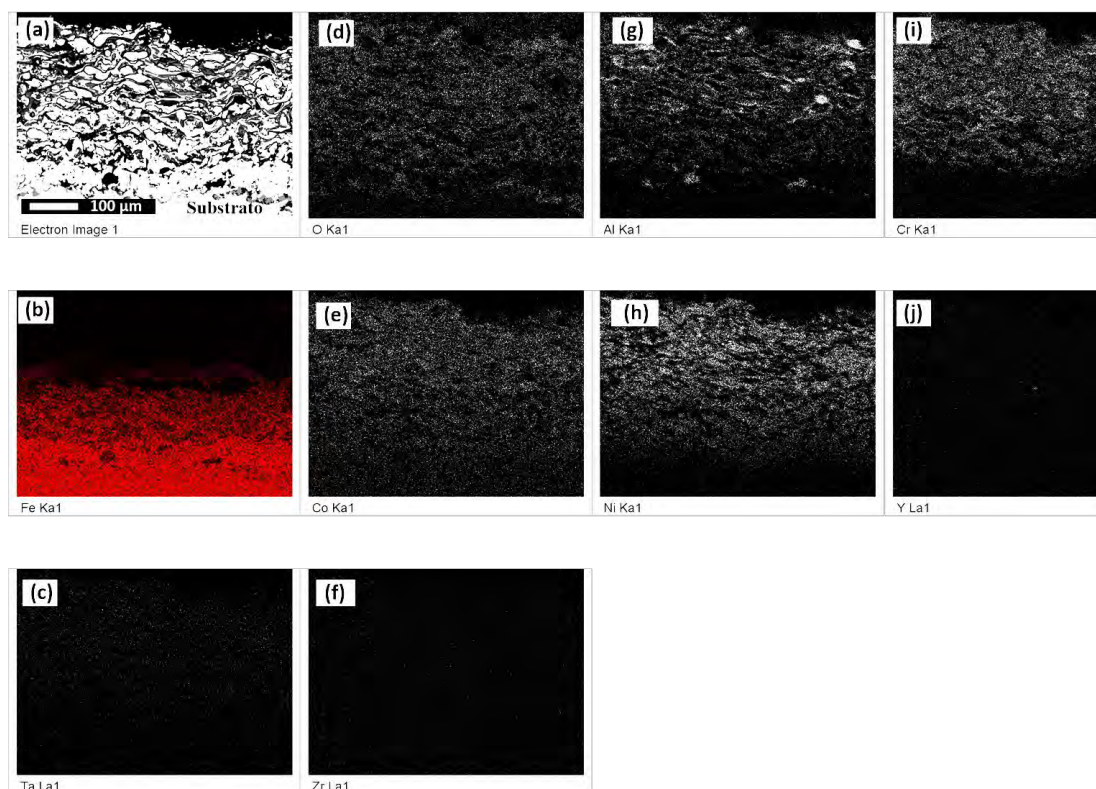


Figura 4.98. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 .

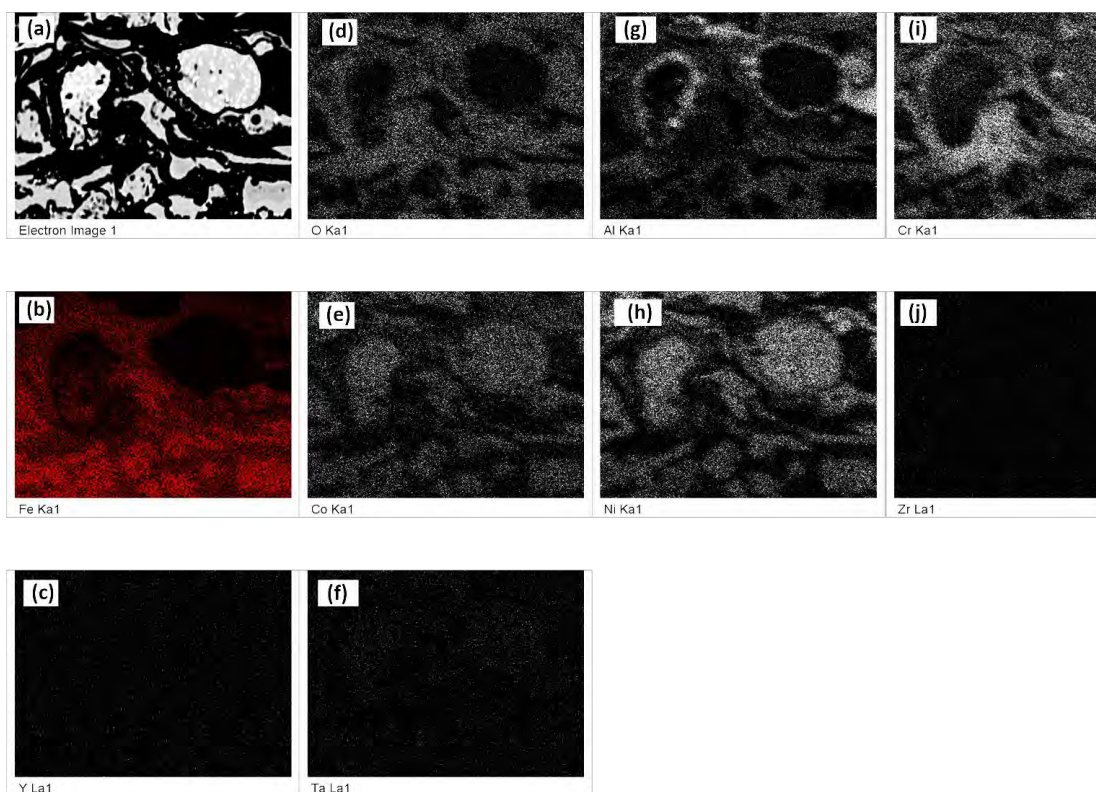


Figura 4.99. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 .

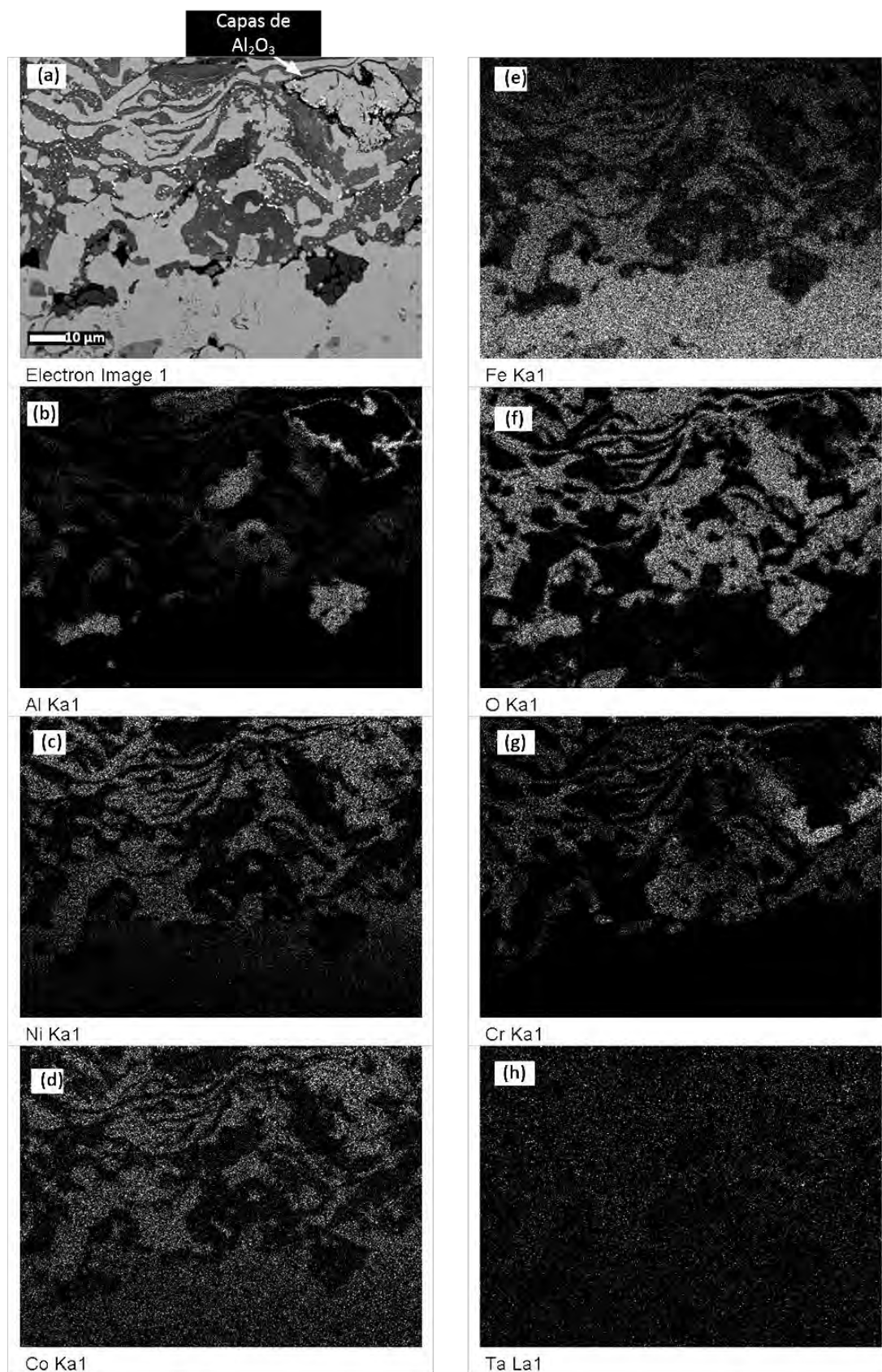


Figura 4.100. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 en la zona de interfase, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.6.4. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlYT_a + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂

4.6.4.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La cinética de la oxidación del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂ sigue una ley parabólica, tal como se observa en la Figura 4.101. El recubrimiento fue sometido a un analizador termogravimétrico (TGA) a 900 °C durante 50 horas. En la curva resultante donde se pueden distinguir dos etapas: la zona de transición y la zona estable.

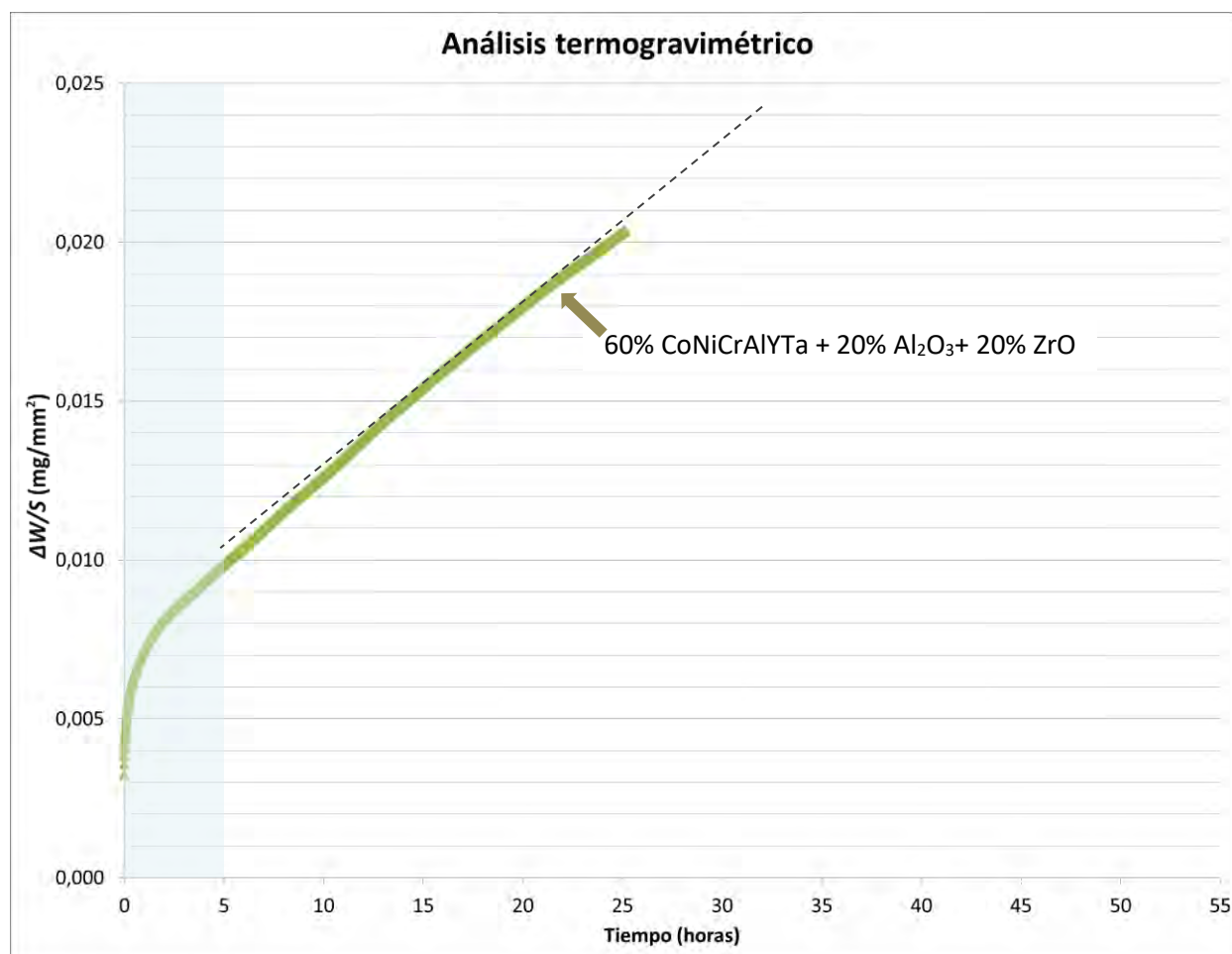


Figura 4.101. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

A partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂ se realizaron ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal. Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la Tabla 4.35

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
60% CoNiCrAlYTa + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2	$4,61 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4.35. Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 .

4.6.4.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se representa en la Figura 4.102. Analizando este difractograma se determinan las fases que se forman en la superficie del recubrimiento.

El espectro muestra el óxido de níquel (NiO) como formación mayoritaria en la superficie del recubrimiento. La fase cristalina identificada se muestra de forma resumida en la Tabla 4.36.

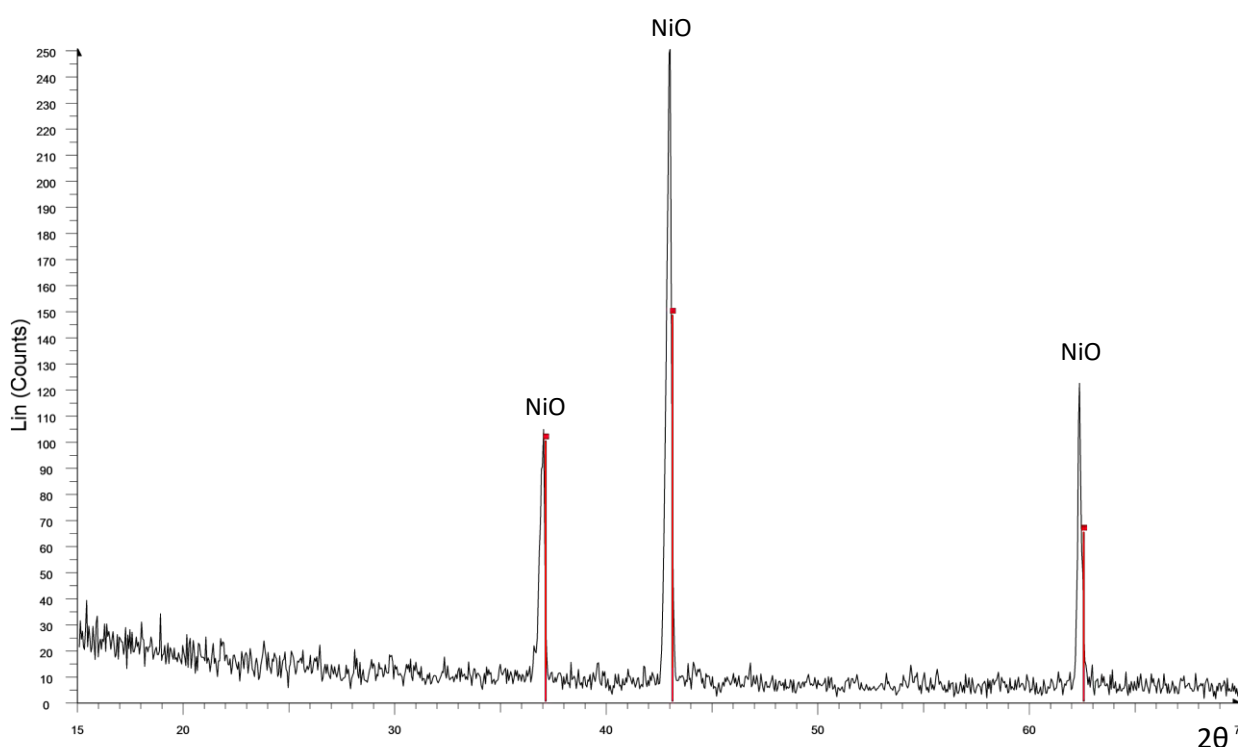


Figura 4.102. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruítita (Ni ₃ Fe)	Nicromita (NiCr ₂ O ₄)	Alúmina (Al ₂ O ₃)	Níquel Zirconio (ZrNi ₂)	Hierro Níquel (FeNi ₃)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO ₄)
60%CoNiCrAlYTa+ 20%Al ₂ O ₃ +20%ZrO ₂	✓						

Tabla 4.36. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.6.4.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

4.6.4.3.a. Estudio micrográfico de las fases

Una serie de micrografías MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se presentan en la Figura 4.103 y la Figura 4.104.

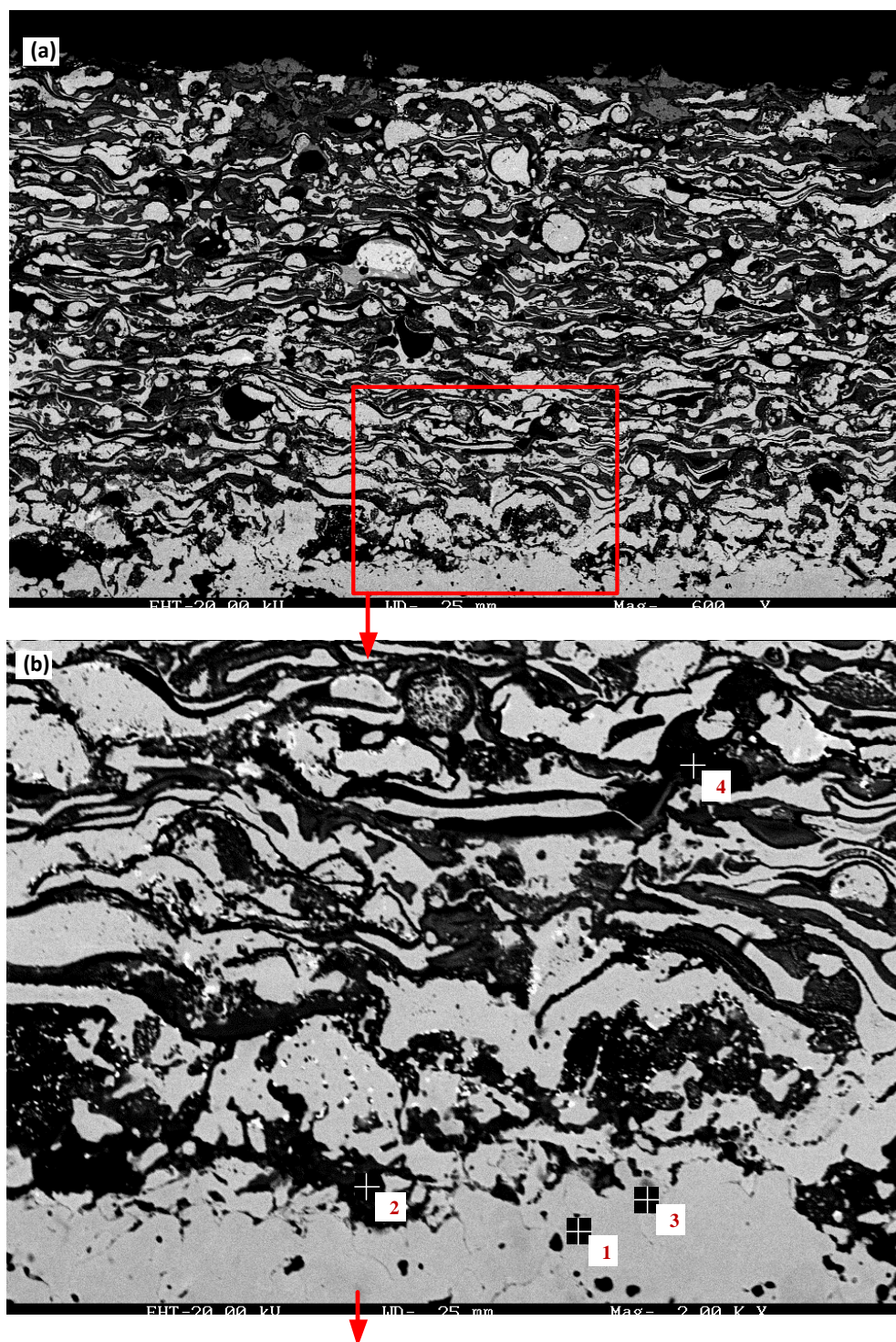
En la zona de interfase sustrato/recubrimiento (Figura 4.103a y Figura 4.103b, en mayor detalle) se observa la existencia de fases metálicas compuestas por Fe-Ni-Co (punto 3 de la Figura 4.103b, gris claro) rodeadas por óxidos de Fe-Ni-Cr-Co-Al (punto 4 de la Figura 4.103b, gris oscuro) y óxidos de Fe-Cr-Al (gris medio).

La zona comprendida desde el material base hasta la capa más externa del recubrimiento, según la Figura 4.103a y la Figura 4.104 a, está compuesta mayoritariamente por fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr (punto 7 de la Figura 4.104 b, blanco). Estas fases están envueltas por óxidos de Ni-Co-Cr (punto 5 de la Figura 4.104c, gris medio) y también por óxidos de Co-Ni-Cr-Al (punto 3 de la Figura 4.104 c, gris oscuro), en cuya composición se puede apreciar un 6.02% de Ta.

La Figura 4.104b muestra que la ZrO₂ está envuelta por óxidos de Al-Cr (punto 5 de la Figura 4.104b, gris oscuro), óxidos de Zr-Co-Ni-Cr-Al (puntos 2 y 3 de la Figura 4.104b, gris oscuro) y por Al₂O₃ (punto 4 de la Figura 4.104b, negro). Alrededor del ZrO₂ se encuentran fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr con fases de Ta distribuidas uniformemente en su interior (punto 6 de la Figura 4.104b, gris claro).

La Al₂O₃ (punto 4 de la Figura 4.104b, negro) se distribuye de forma dispersa a lo largo del recubrimiento sin llegar a rodear completamente las fases metálicas de Ni-Co-Cr. La forma que adopta la Al₂O₃ es irregular y de diferentes tamaños.

La capa más externa del recubrimiento está compuesta por óxidos de Ni-Co (puntos 1 y 6 de la Figura 4.104c, gris medio) y por óxidos de Co-Ni-Cr-Al, con un 6.02 % de porcentaje en masa de Ta en su composición (punto 3 de la Figura 4.104c, gris oscuro), los cuales no forman una capa continua. Debajo de estas capas de óxidos, se disponen las fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr (punto 4 de la Figura 4.104c, blanco). En esta zona no se ha identificado la presencia de Fe, lo cual significa que la difusión del Fe no se prolonga hasta la capa más externa del recubrimiento.



Spectrum	O	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Ta
1				75.34	8.73	15.93	
2	24.00	10.66	17.03	40.01	2.57	5.72	
3	3.05		0.41	60.24	8.42	15.92	
4	18.31	4.87	13.26	3.24	10.65	17.73	31.94

Figura 4.103. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

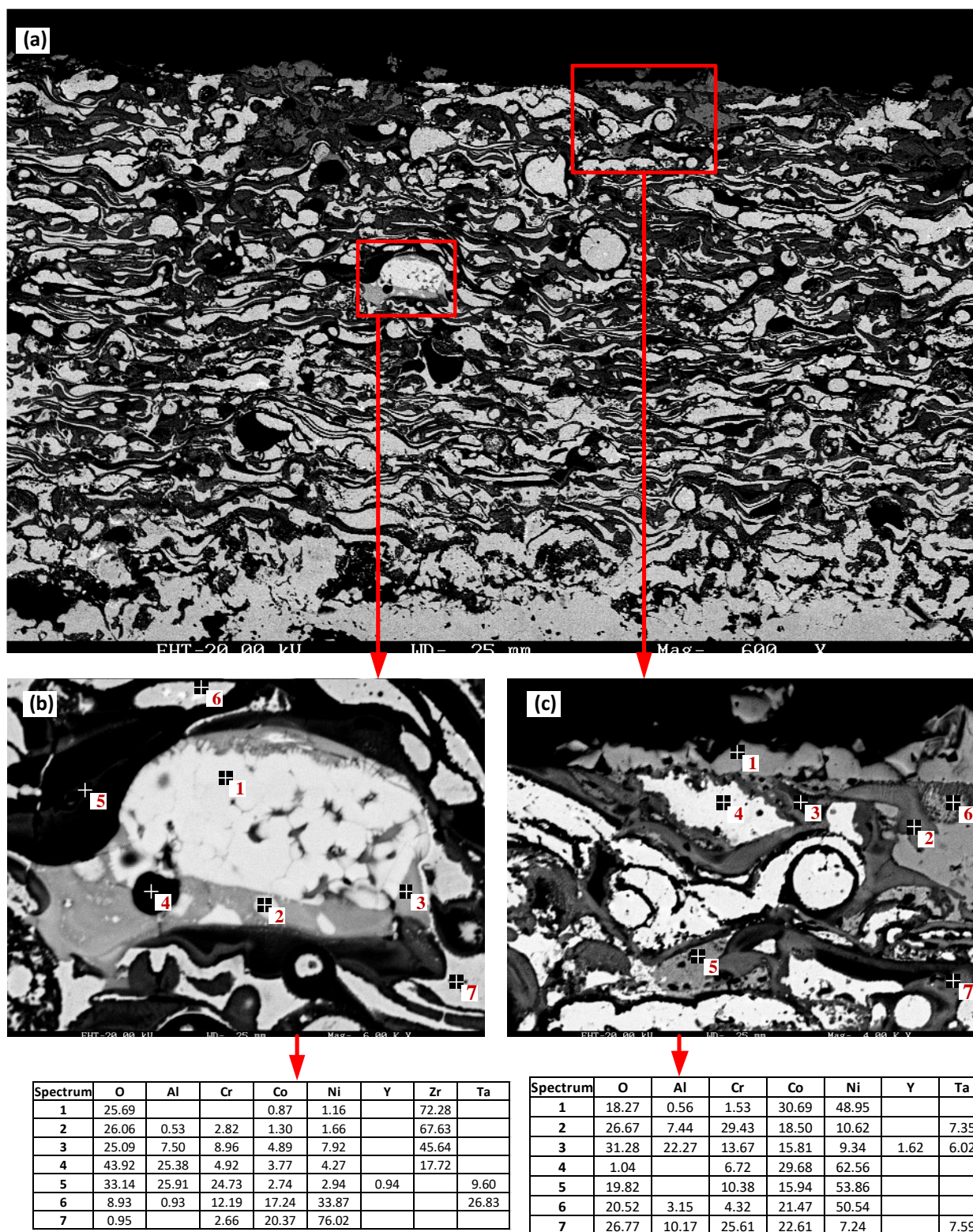


Figura 4.104. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.6.4.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

Las micrografías de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂, donde se muestra la distribución de los distintos elementos a lo largo del recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se recogen en la Figura 4.105 y la Figura 4.106.

La difusión del Fe se evidencia por la existencia de óxidos de Fe-Cr-Al y fases metálicas de Fe-Ni-Co en la zona de interfase sustrato/recubrimiento. Según la Figura 4.105b y la Figura 4.106e, la difusión del Fe alcanza un espesor medio aproximadamente superior a 70 µm.

El oxígeno, según se puede observar en la Figura 4.105d y la Figura 4.106f se difunde en el recubrimiento formando los óxidos de Co-Ni-Cr-Al, que rodean parcialmente las fases metálicas Ni-Co-Cr y óxidos de Cr-Fe-Co-Ni-Al, que rodean las fases metálicas de Co-Ni-Fe. Si se analiza la distribución del oxígeno y del aluminio, según los mapping de la Figura 4.105g y la Figura 4.106b, se puede deducir que se podrían formar capas de Al₂O₃ alrededor de algunas de las fases metálicas de Co-Ni-Cr, aunque de forma parcial.

El Ta se distribuye de forma dispersa a lo largo de todo el recubrimiento, tal como representa en la 4.106h. Sin embargo, el Zr (Figura 4.105c) y el Y (Figura 4.105f) tienden a concentrarse los dos elementos a la vez.

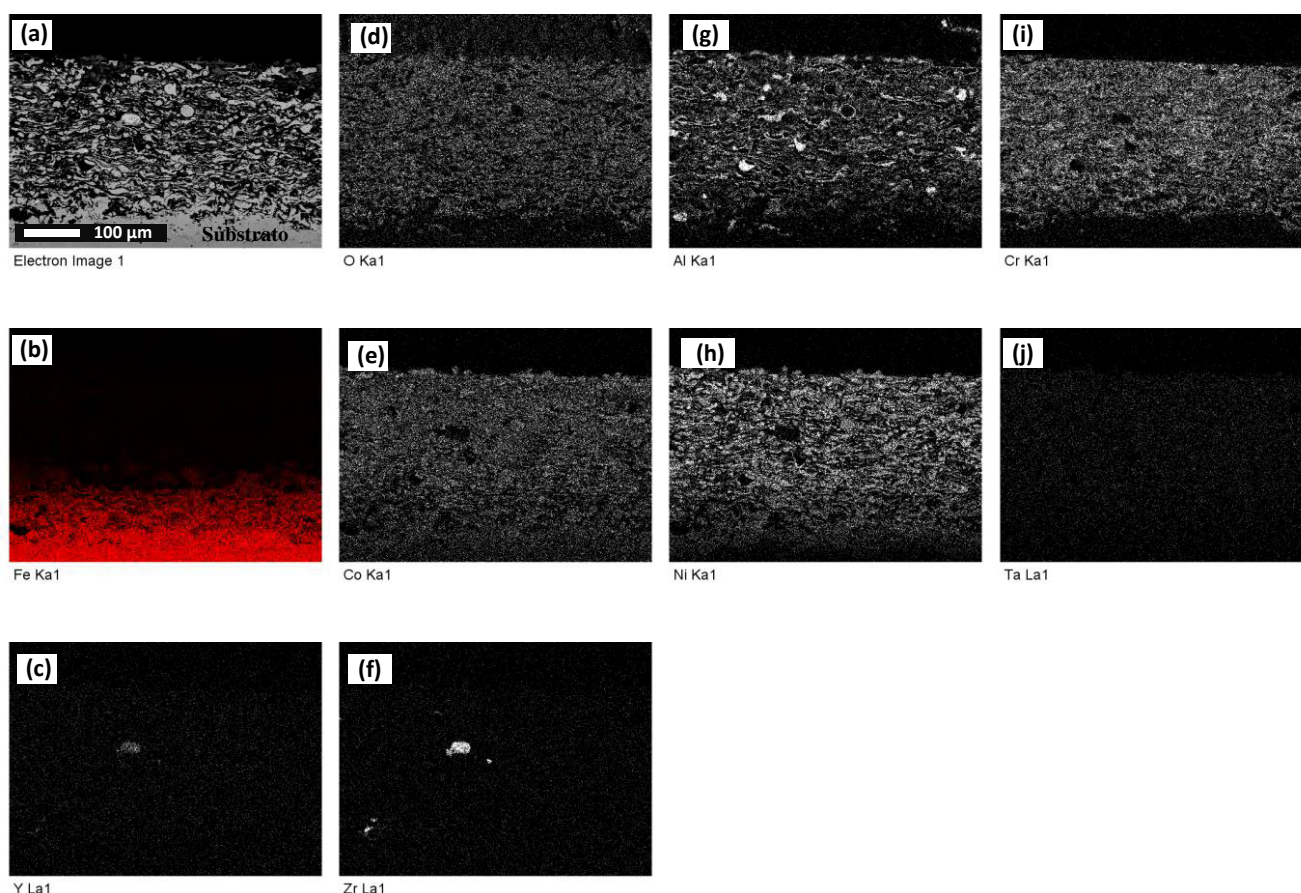


Figura 4.105. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

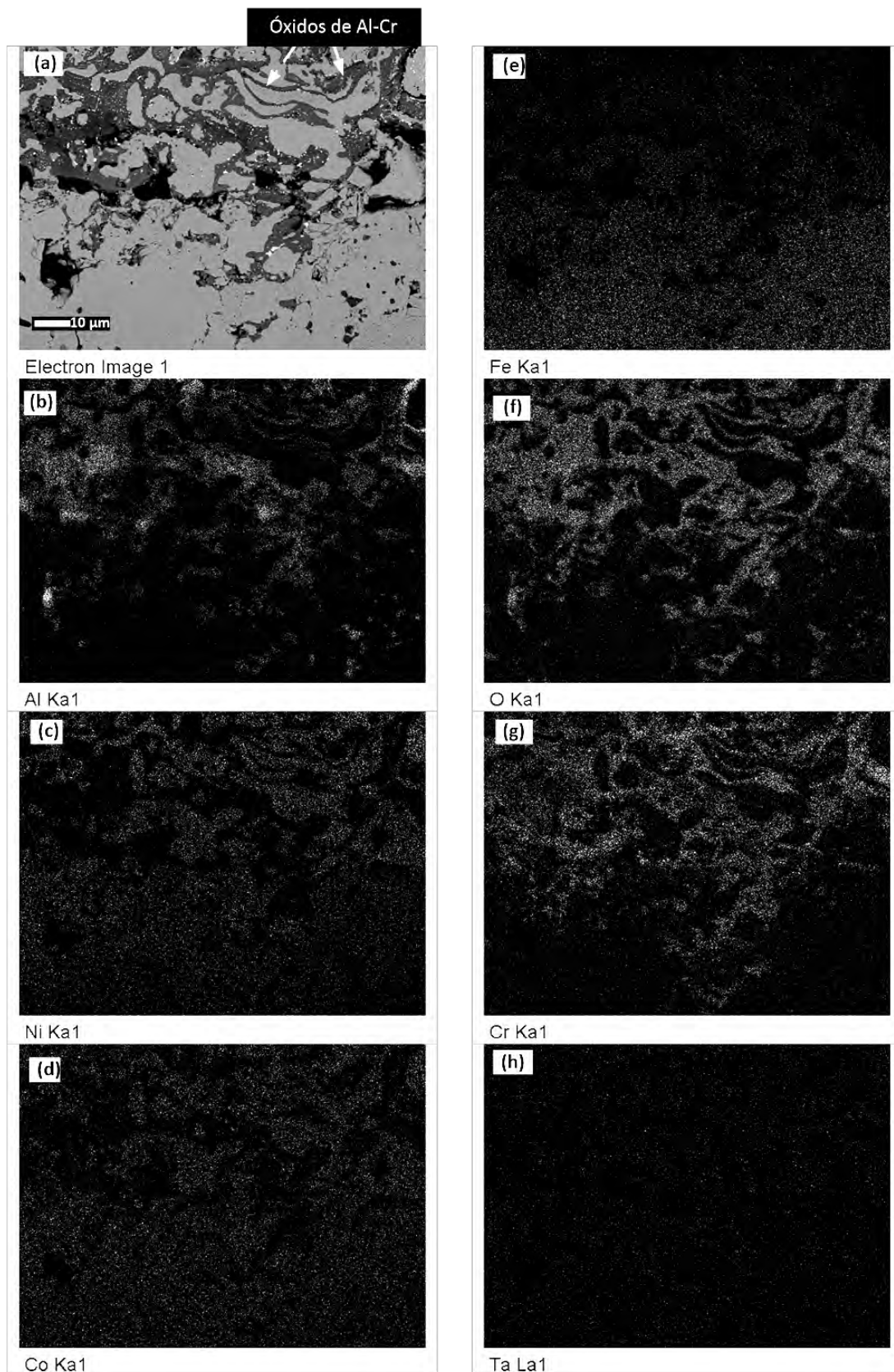


Figura 4.106. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂, en la zona de interfase, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.6.5. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlYT_a + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂

4.6.5.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La cinética de la oxidación del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂ se describe en la Figura 4.107. La representación gráfica de ($\Delta W/S$) en función del tiempo (t), según los resultados del ensayo a 900 °C durante 50 horas, presenta dos etapas: una zona de transición y una zona estable.

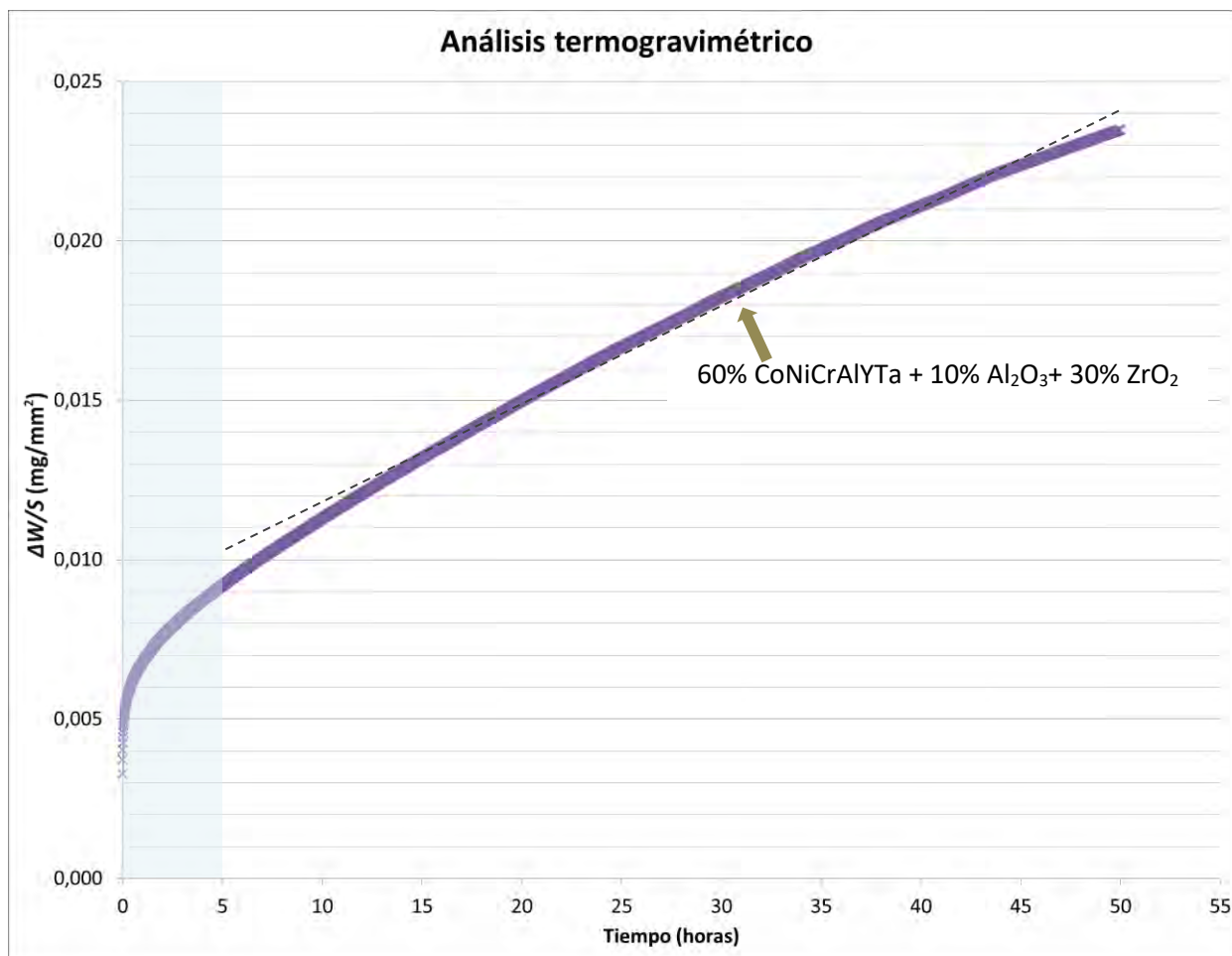


Figura 4.107. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

A partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂ se realizaron ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal. Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la Tabla 4.37.

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
60% CoNiCrAlYT _a + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂	$3,15 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-8}$

Tabla 4.37. Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂.

4.6.5.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El análisis de los patrones de difracción de rayos X permite determinar las fases que se forman en la superficie del recubrimiento. El espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se representa en la Figura 4.108.

El espectro muestra el óxido de níquel (NiO) como formación mayoritaria en la superficie del recubrimiento. La fase cristalina identificada se muestra de forma resumida en la Tabla 4.38.

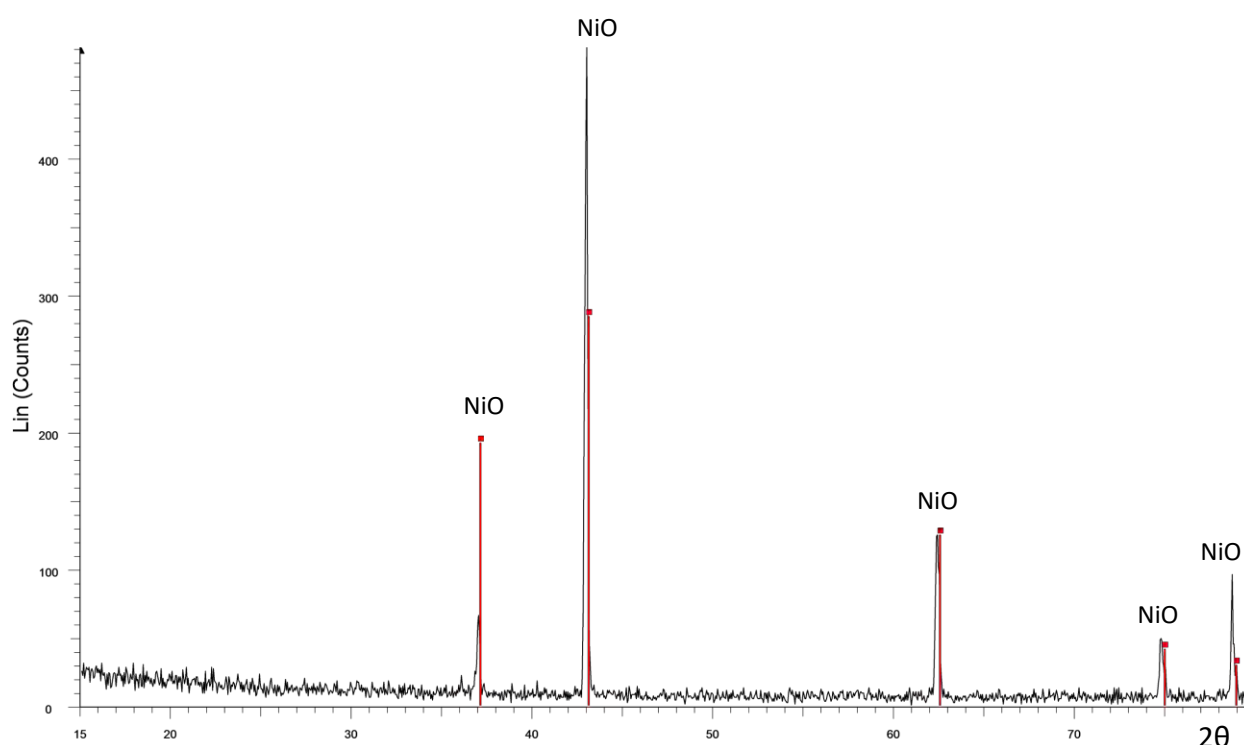


Figura 4.108. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruita (Ni ₃ Fe)	Nicromita (NiCr ₂ O ₄)	Alúmina (Al ₂ O ₃)	Níquel Zirconio (ZrNi ₂)	Hierro Níquel (FeNi ₃)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO ₄)
60%CoNiCrAlYTa+ 10%Al ₂ O ₃ +30%ZrO ₂	✓						

Tabla 4.38. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.6.5.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

4.6.5.3.a. Estudio micrográfico de las fases

Las micrografías MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se presentan en la Figura 4.109 y la Figura 4.110.

En la zona de interfase sustrato/recubrimiento (Figura 4.109a y Figura 4.109b, en mayor detalle) se observa la existencia de fases metálicas compuestas por Fe-Ni-Co (punto 2 de la Figura 4.109b, gris claro) rodeadas por óxidos de Fe-Ni-Cr-Co-Al (punto 5 de la Figura 4.109b, gris oscuro) y óxidos de Fe-Cr-Al (punto 1 de la Figura 4.109b, gris oscuro).

La zona comprendida desde el material base hasta la capa más externa del recubrimiento, según la Figura 4.109a y la Figura 4.110a, está compuesta mayoritariamente por fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr (punto 10 de la Figura 4.110b, blanco). Estas fases están envueltas por óxidos de Ni-Co-Cr (punto 7 de la Figura 4.110b, gris medio) y también por óxidos de Co-Ni-Cr-Al (puntos 4 y 5 de la Figura 4.110b, gris oscuro), en cuya composición se puede apreciar hasta un 6.70% de porcentaje en masa de Ta.

La Figura 4.110c muestra que la ZrO₂ está envuelta por óxidos de Cr-Zr-Al (punto 3 de Figura 4.110c, gris oscuro) y por óxidos de Zr-Co-Ni-Cr-Al (puntos 4 de la Figura 4.110c, gris medio). Alrededor del ZrO₂ se encuentran fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr (punto 6 de la Figura 4.110c, gris claro).

La capa más externa del recubrimiento está compuesta por óxidos de Ni-Co (puntos 1 y 9 de la Figura 4.110b, gris medio) y por óxidos de Co-Ni-Cr-Al, con un 7.45 % de porcentaje en masa de Ta en su composición (punto 4 de la Figura 4.110b, gris oscuro), los cuales no forman una capa continua. Debajo de estas capas de óxidos, se disponen las fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr (punto 3 de la Figura 4.110b, blanco). En esta zona no se ha identificado la presencia de Fe, lo cual significa que la difusión del Fe no se prolonga hasta la capa más externa del recubrimiento.

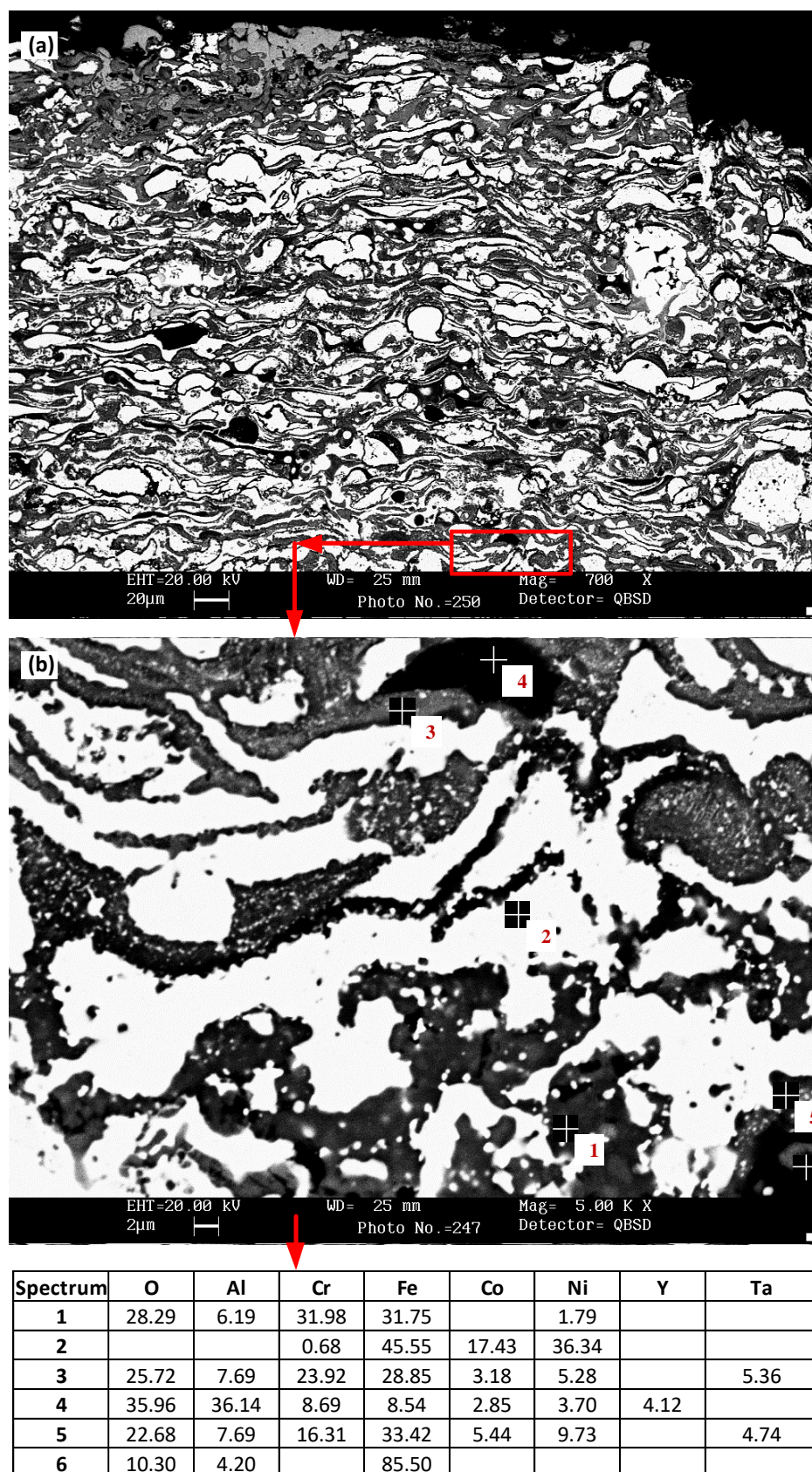


Figura 4.109. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

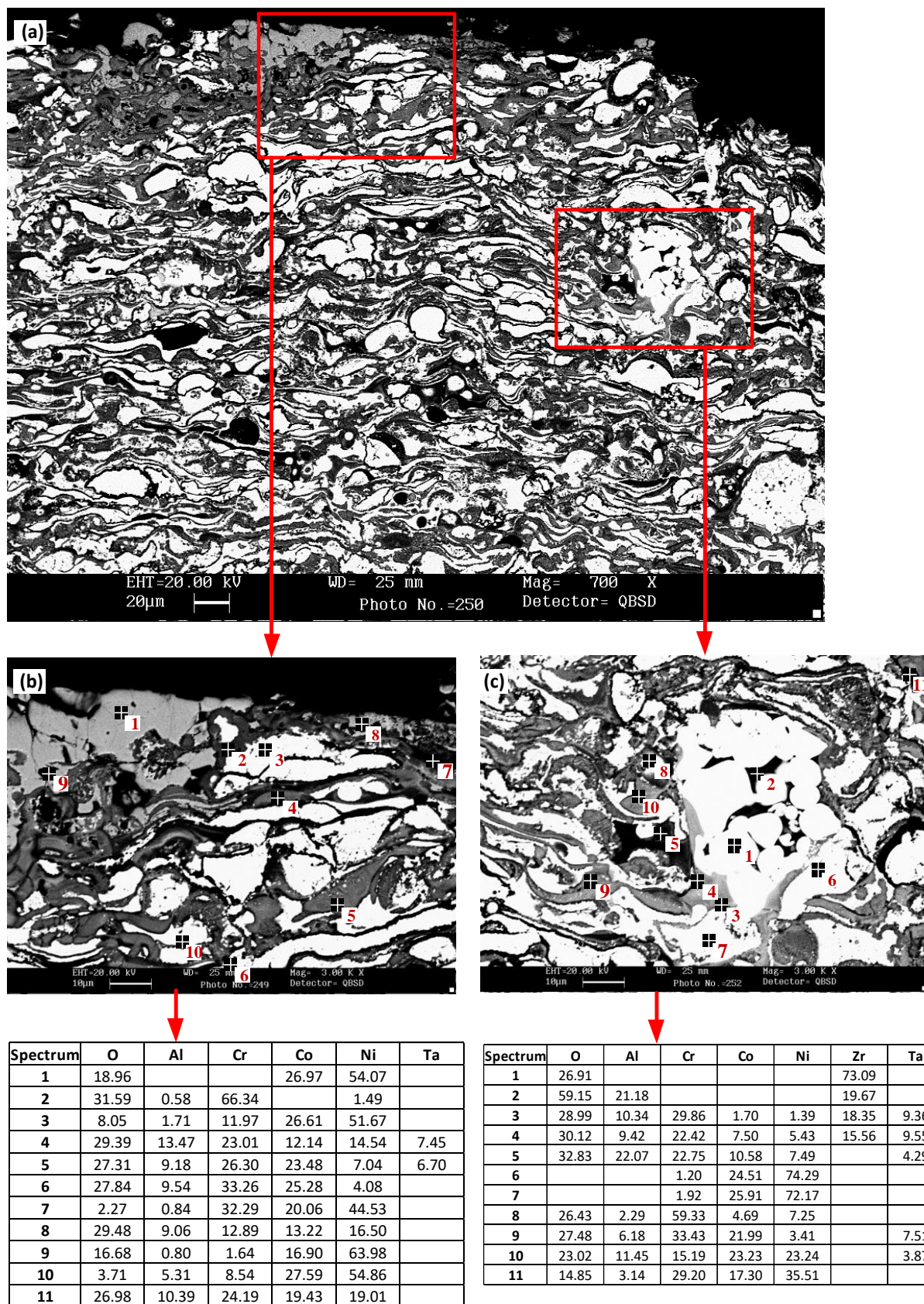


Figura 4.110. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.6.6. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlYT_a + 40% ZrO₂

4.6.6.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La cinética de la oxidación del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 40% ZrO₂ sigue una ley parabólica, tal como se observa en la Figura 4.111. El recubrimiento fue sometido a un analizador termogravimétrico (TGA) a 900 °C durante 50 horas. La representación gráfica de ($\Delta W/S$) en función del tiempo (t), según los resultados del ensayo, presenta dos etapas: una zona de transición y una zona estable.

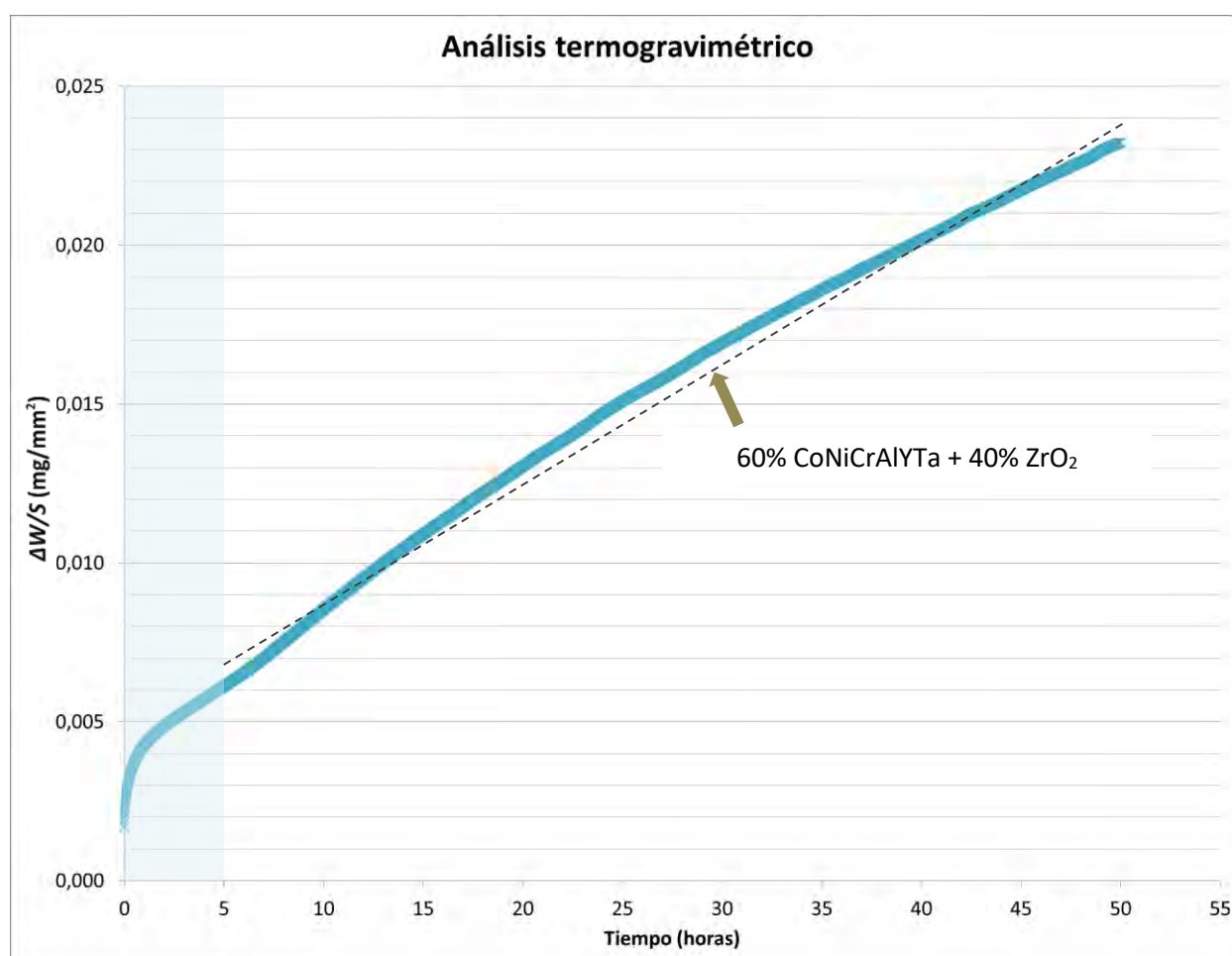


Figura 4.111. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 40% ZrO₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.

A partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 40% ZrO₂ se realizaron ajustes matemáticos de tipo parabólico y lineal. Los valores obtenidos de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) se representan en la Tabla 4.39

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
60% CoNiCrAlYTa + 40% ZrO ₂	$2,67 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4.39. Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% ZrO₂.

4.6.6.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El espectro de difracción de rayos X de incidencia rasante o superficial del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% ZrO₂ después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se representa en la Figura 4.112. Analizando este difractograma se determinan las fases que se forman en la superficie del recubrimiento.

El espectro muestra el óxido de níquel (NiO) como formación mayoritaria en la superficie del recubrimiento. La fase cristalina identificada se muestra de forma resumida en la Tabla 4.40.

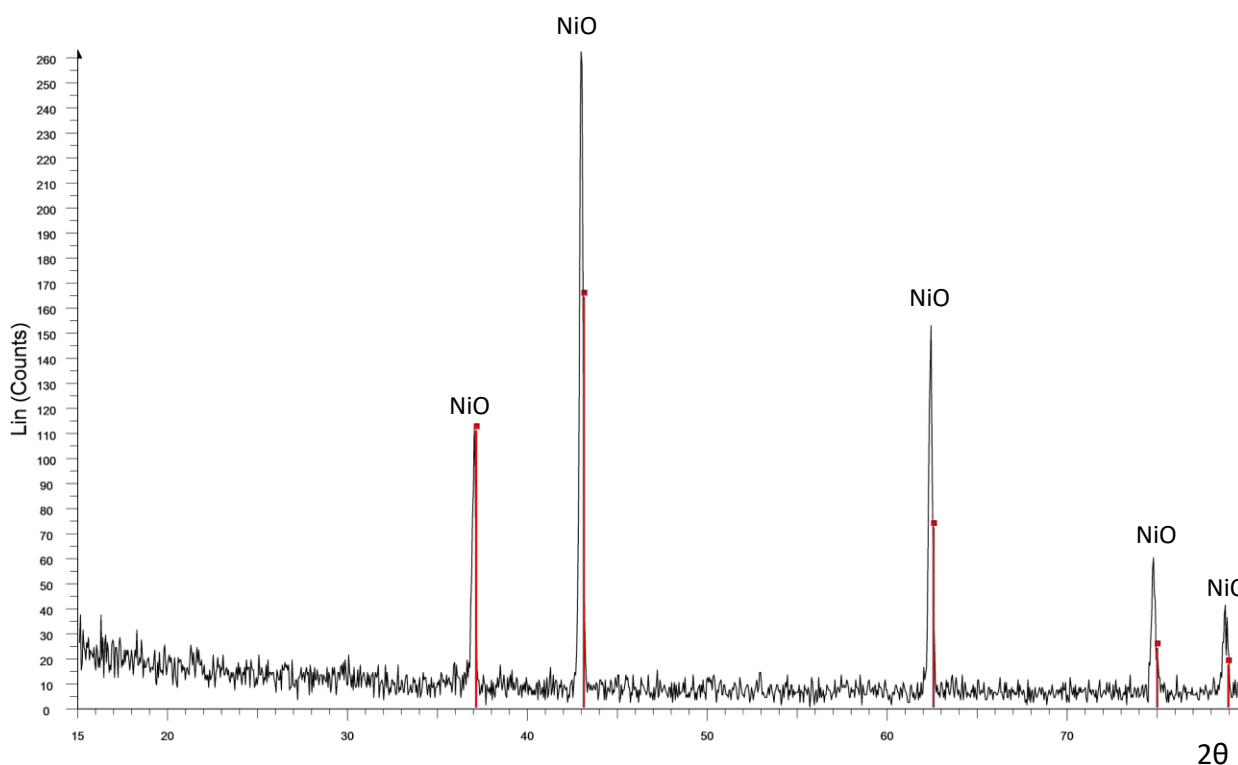


Figura 4.112. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruítita (Ni ₃ Fe)	Nicromita (NiCr ₂ O ₄)	Alúmina (Al ₂ O ₃)	Níquel Zirconio (ZrNi ₂)	Hierro Níquel (FeNi ₃)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO ₄)
60%CoNiCrAlYT _a + 40%ZrO ₂	✓						

Tabla 4.40. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 40% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.6.6.3. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

4.6.6.3.a. Estudio micrográfico de las fases

Las micrografías MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 40% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se muestran en la Figura 4.113 y la Figura 4.114.

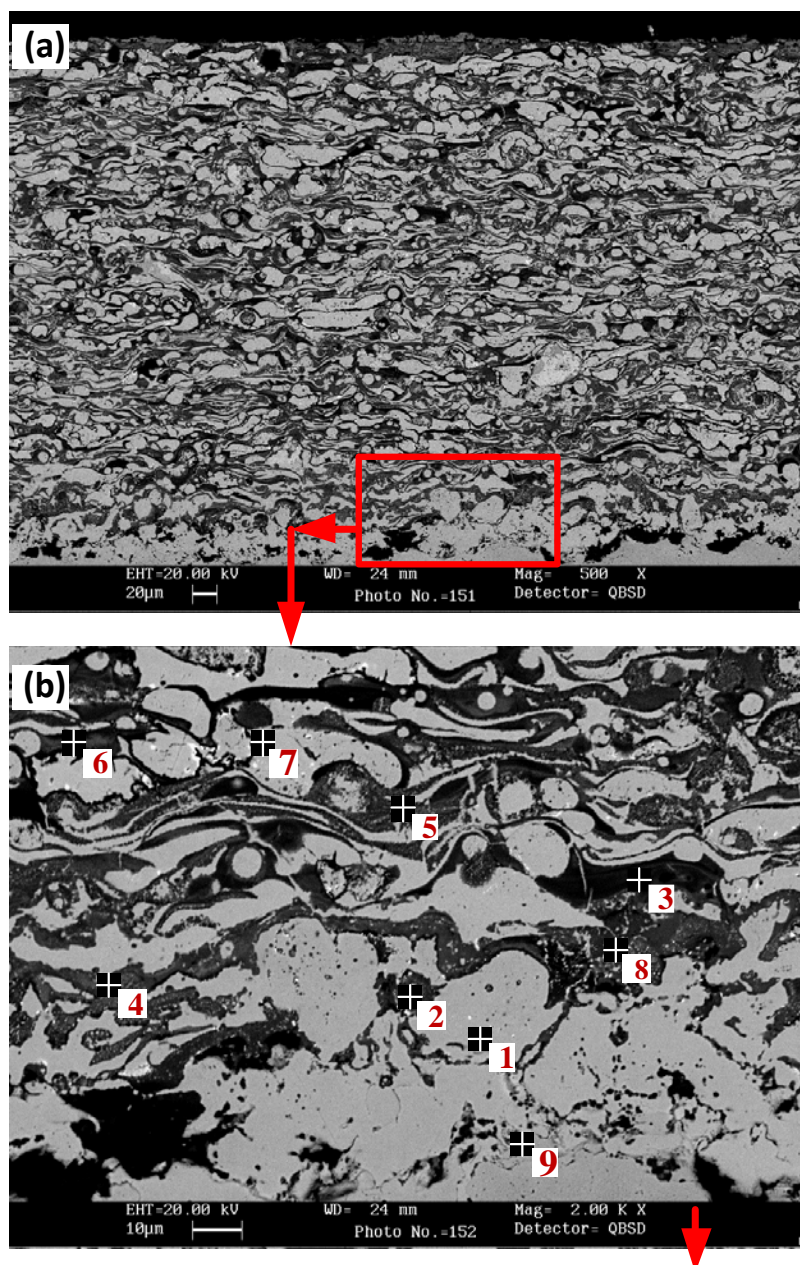
En la zona de interfase sustrato/recubrimiento (Figura 4.113a y Figura 4.113b, en mayor detalle) se observa la existencia de fases metálicas compuestas por Fe-Ni-Co (puntos 1 y 9 de la Figura 4.113b, gris claro) rodeadas por óxidos de Fe-Ni-Cr-Co-Al (puntos 4 y 5 de la Figura 4.113b, gris oscuro) y óxidos de Fe-Cr-Al (punto 2 de la Figura 4.113b, gris medio).

La zona comprendida desde el material base hasta la capa más externa del recubrimiento, según la Figura 4.113a y la Figura 4.114a, está compuesta mayoritariamente por fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr (punto 4 de la Figura 4.114d, blanco). Estas fases están envueltas por óxidos de Al-Cr (punto 3 de la Figura 4.113b, gris oscuro) y también por óxidos de Co-Ni-Cr-Al (punto 5 de la Figura 4.113c, gris oscuro), en cuya composición se puede apreciar un 5.18% de porcentaje en masa de Ta.

La Figura 4.114c muestra que la ZrO₂ está envuelta por óxidos de Al-Cr-Ta (puntos 1 y 2 de la Figura 4.114d, gris medio) y óxidos de Co-Ni-Cr-Al-Ta (punto 3 de la Figura 4.114d, gris oscuro). Alrededor del ZrO₂ se encuentran fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr con Ta distribuido uniformemente en su interior (punto 4 de la Figura 4.114d, gris claro).

La capa más externa del recubrimiento está compuesta por óxidos de Ni-Co (punto 1 y 6 de la Figura 4.114b, gris medio), óxidos de Cr-Al-Ta (punto 4 de la Figura 4.114b, blanco), y por óxidos de Co-Ni-Cr-Al, con un 7.39% de porcentaje en masa de Ta en su composición (punto 9 de la Figura 4.114b, gris oscuro), los cuales no forman una capa continua. Debajo de estas capas de óxidos, se disponen las fases metálicas compuestas por Ni-Co-Cr (punto 3 de la Figura 4.114b, blanco). En esta zona no se ha identificado la presencia de Fe, lo cual significa que la difusión del Fe no se prolonga hasta la capa más externa del recubrimiento.

La Al₂O₃ (punto 5 de la Figura 4.114b, negro) se distribuye de forma dispersa a lo largo del recubrimiento sin llegar a rodear completamente las fases metálicas de Ni-Co-Cr. La forma que adopta la Al₂O₃ es irregular y de diferentes tamaños.



Spectrum	O	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Ta
1			1.00	63.26	12.32	23.43	
2	27.94	10.76	20.71	32.80		1.00	6.79
3	34.50	27.44	22.48	0.73	1.77	1.40	11.68
4	16.21	2.64	18.44	37.40	7.14	14.36	3.82
5	23.56	12.48	27.35	4.57	9.36	17.51	5.18
6	32.29	22.21	27.86		2.21	2.25	13.18
7			3.53	13.43	30.17	52.86	
8	22.49	2.79	34.61	25.02	3.69	7.01	4.40
9	3.13	0.79	0.88	70.04	8.96	16.20	

Figura 4.113. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% ZrO₂, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas

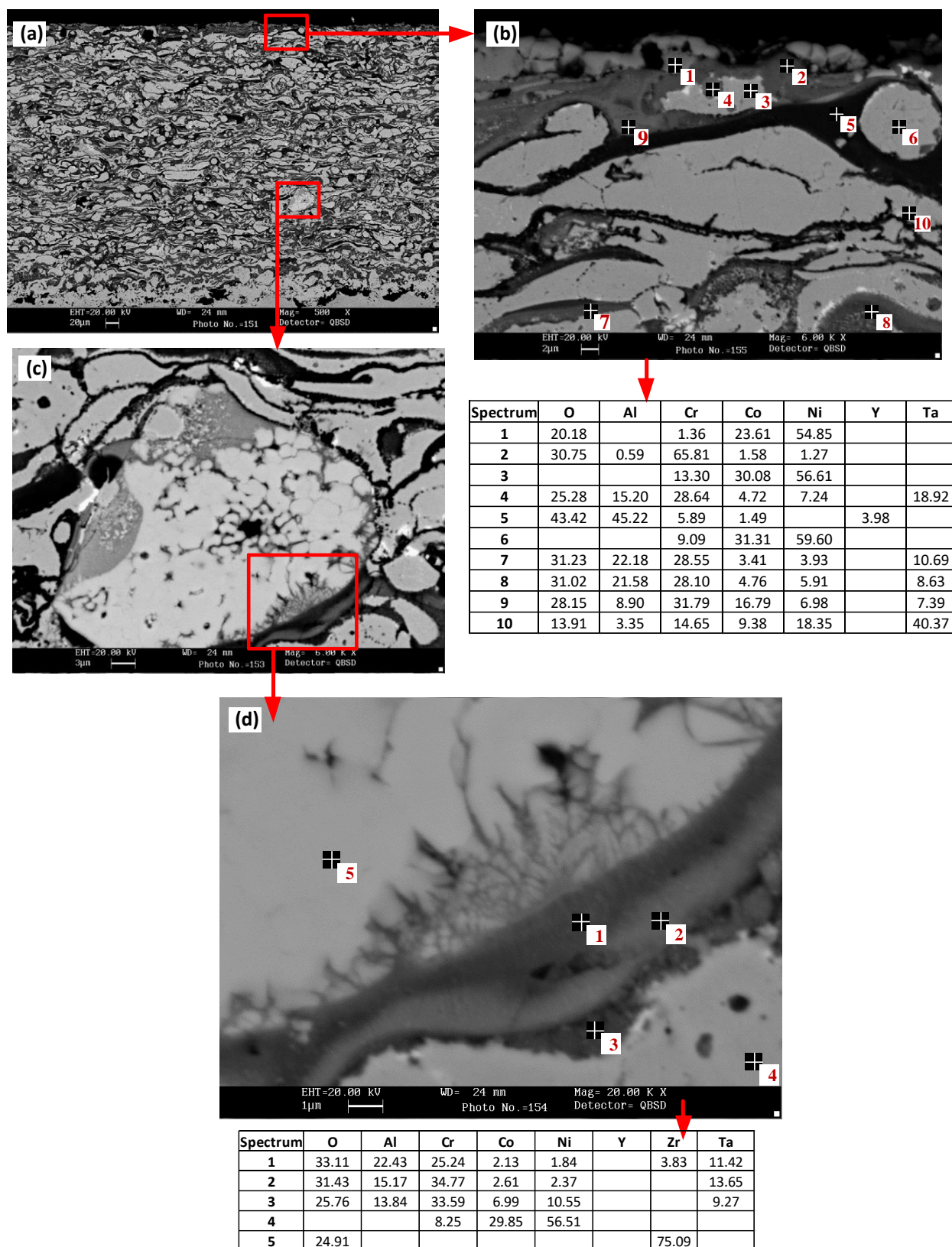


Figura 4.114. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% ZrO₂, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.6.6.3.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

Las micrografías de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 40% ZrO₂, donde se muestra la distribución de los distintos elementos a lo largo del recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas, se recogen en la Figura 4.115 y la Figura 4.116.

La difusión del Fe se evidencia por la existencia de óxidos de Fe-Ni-Cr-Co-Al y fases metálicas de Fe-Ni-Co en la zona de interfase sustrato/recubrimiento. Según la Figura 4.115b y la Figura 4.115e, la difusión del Fe alcanza un espesor medio aproximadamente de 70 µm.

El oxígeno, según se puede observar en la Figura 4.115d y la Figura 4.116f se difunde en el recubrimiento formando los óxidos de Co-Ni-Cr-Al-Ta, que rodean parcialmente las fases metálicas Ni-Co-Cr y óxidos de Fe-Ni-Cr-Co-Al, que rodean las fases metálicas de Fe-Ni-Co. Analizando la distribución del oxígeno, del aluminio (Figura 4.115g y la Figura 4.116b) y del Cr (Figura 4.115i y la Figura 4.116g), puede deducir que el Al y Cr se combina con el oxígeno formando óxidos de Al-Cr, que rodean algunas de las fases metálicas de Ni-Co-Cr. Además también se observa que el Al se combina con el oxígeno y puede formar Al₂O₃, de forma irregular y de diversos tamaños (Figura 4.116a).

El Ta se distribuye de forma dispersa a lo largo de todo el recubrimiento, tal como representa en la Figura 4.115f y la Figura 4.116h. Sin embargo, el Zr (Figura 4.115c) y el Y (Figura 4.115f) tienden a concentrarse los dos elementos a la vez.

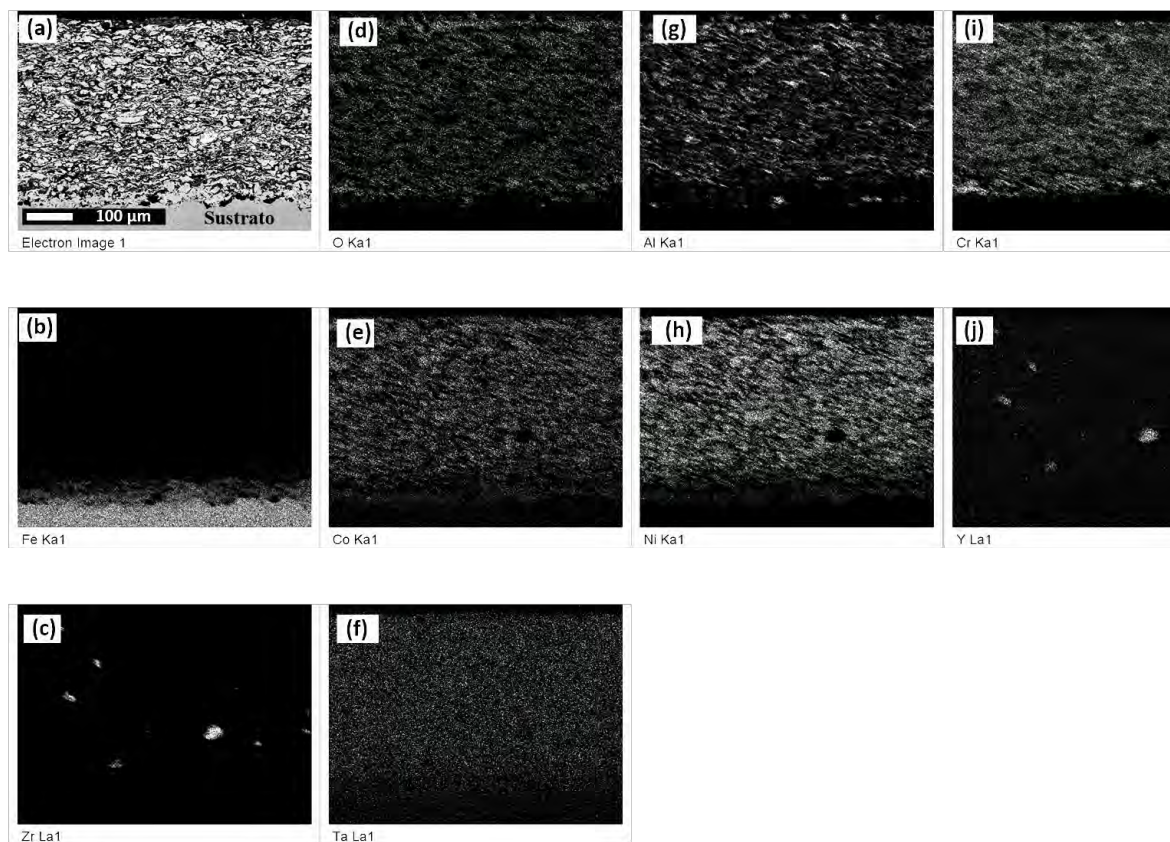


Figura 4.115. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 40% ZrO₂, después del ensayo de oxidación.

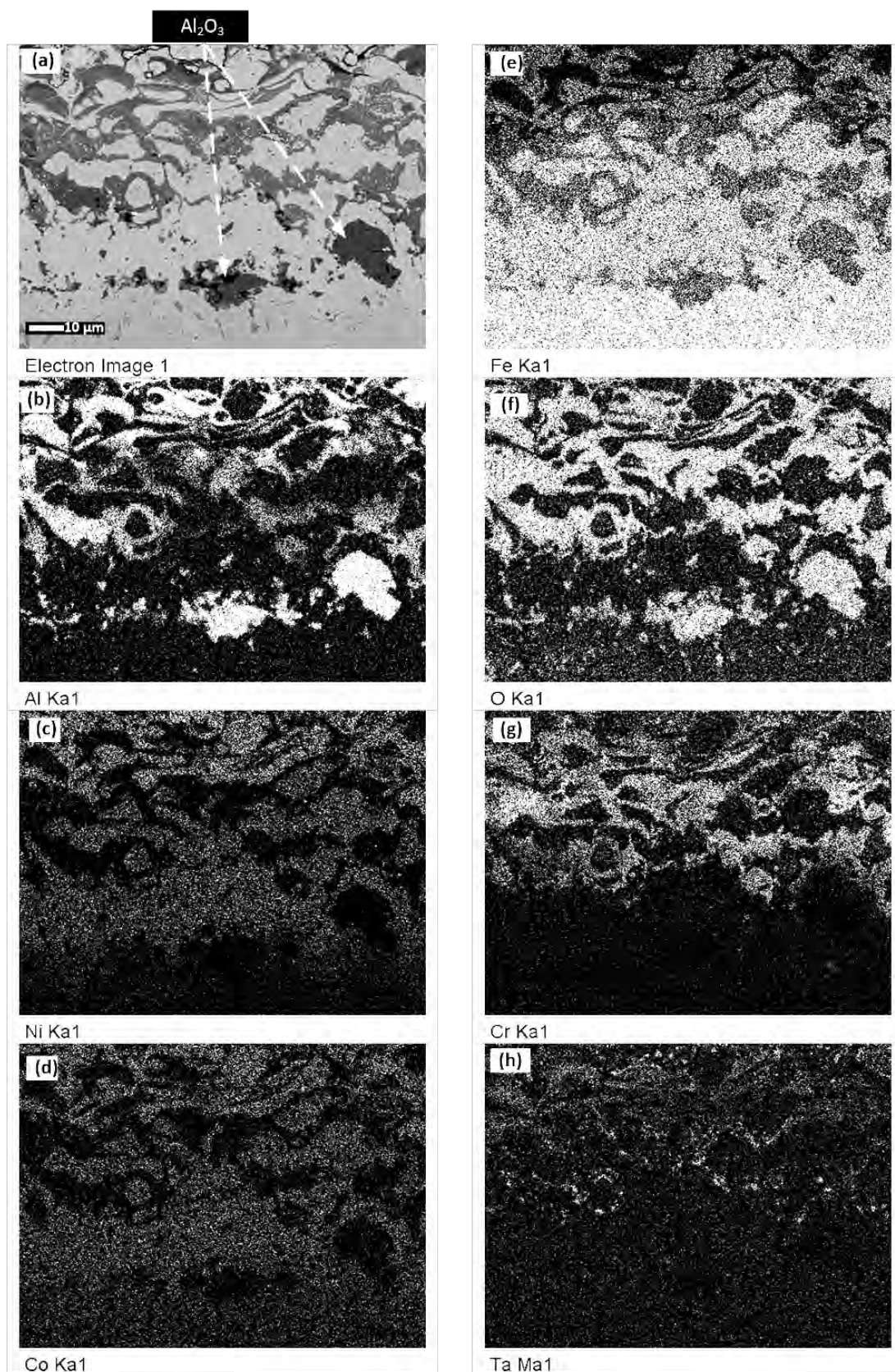


Figura 4.116. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% ZrO₂, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.

4.6.7. COMPARATIVA COMPORTAMIENTO RECUBRIMIENTOS CoNiCrAlYTa A OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS

4.6.7.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La comparativa de la cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento CoNiCrAlY con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al_2O_3 y ZrO_2 dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110, se puede observar en la Figura 4.117.

La muestra del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 , de entre las 6 curvas, es la que presenta mayor amortiguación a partir del periodo de transición.

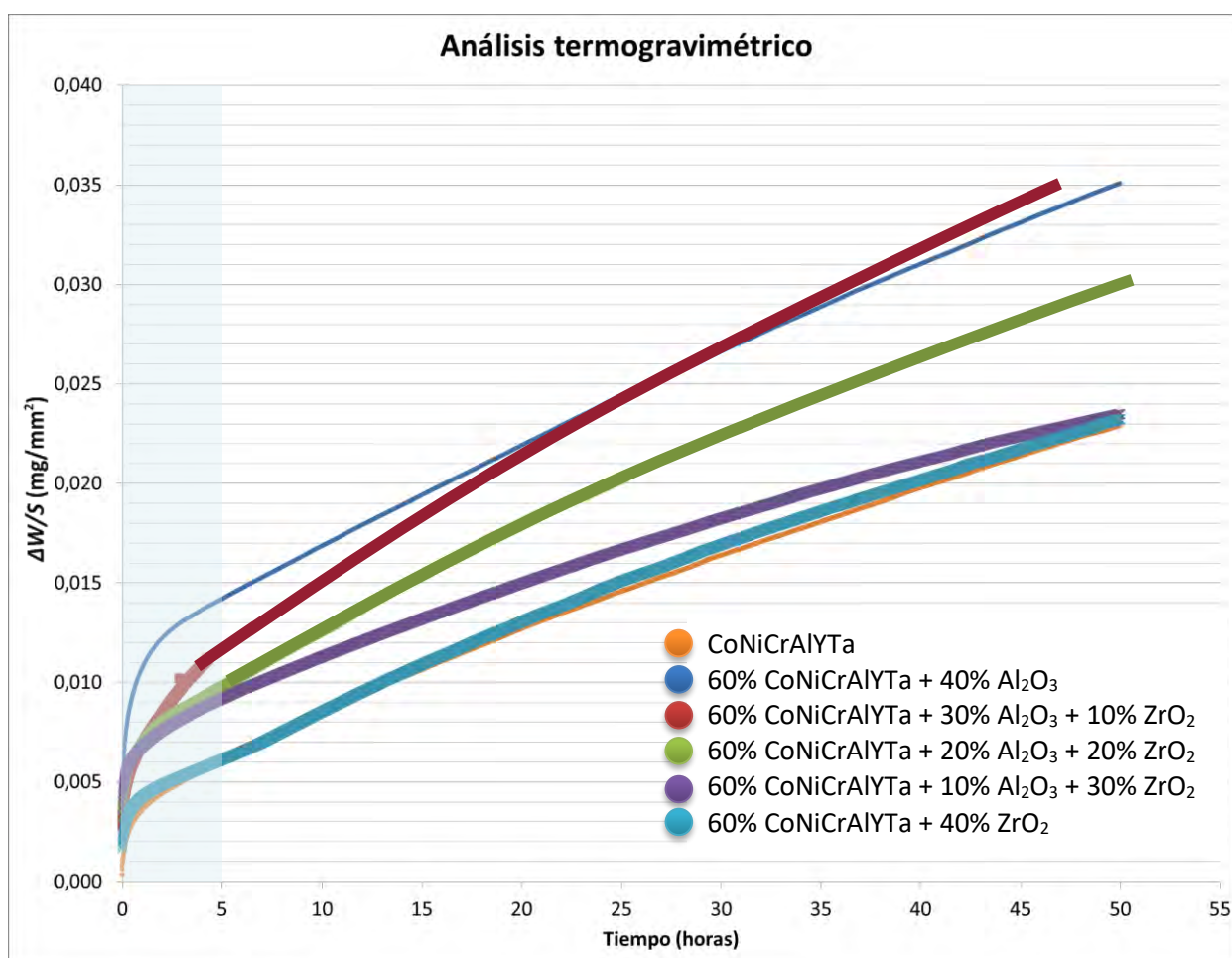


Figura 4.117. Comparativa de la cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento CoNiCrAlYTa con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al_2O_3 y ZrO_2 dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110.

La comparativa del valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento CoNiCrAlYTa con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en

diferentes proporciones de Al_2O_3 y ZrO_2 dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110, se indica en la Tabla 4.41.

La muestra 60% CoNiCrAlYTa + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 , de entre todas ellas, es la que presenta el menor valor de $K_p = 3,15 \cdot 10^{-9}$ y el menor valor de $K_l = 9 \cdot 10^{-8}$.

Recubrimiento	K_p [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]	K_l [$\text{mg}^2 \cdot (\text{mm}^4 \cdot \text{s}^{-1})$]
CoNiCrAlYTa	$2,56 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
60% CoNiCrAlYTa + 40% Al_2O_3	$6,85 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
60% CoNiCrAlYTa + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2	$9,52 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
60% CoNiCrAlYTa + 20% Al_2O_3 + 20% ZrO_2	$4,61 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
60% CoNiCrAlYTa + 10% Al_2O_3 + 30% ZrO_2	$3,15 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-8}$
60% CoNiCrAlYTa + 40% ZrO_2	$2,6710^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4.41. Comparativa del valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento CoNiCrAlYTa con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al_2O_3 y ZrO_2 dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110.

4.6.7.2. ANÁLISIS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La comparativa de las fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento CoNiCrAlYTa con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al_2O_3 y ZrO_2 dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110, se representa en la Tabla 4.42.

	Óxido de níquel (NiO)	Awaruita (Ni_3Fe)	Nicromita (NiCr_2O_4)	Alúmina (Al_2O_3)	Níquel Zirconio (ZrNi_2)	Hierro Níquel (FeNi_3)	Óxido de níquel cromo hierro (NiCrFeO_4)
CoNiCrAlYTa	✓						
60%CoNiCrAlYTa + 40% Al_2O_3	✓						
60%CoNiCrAlYTa+ 30% Al_2O_3 +10% ZrO_2	✓						
60%CoNiCrAlYTa+ 20% Al_2O_3 +20% ZrO_2	✓						
60%CoNiCrAlYTa+ 10% Al_2O_3 +30% ZrO_2	✓						
60%CoNiCrAlYTa+40% ZrO_2	✓						

Tabla 4.42. Comparativa de las fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento CoNiCrAlYTa con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al_2O_3 y ZrO_2 dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110.

4. 7. COMPARATIVA COMPORTAMIENTO RECUBRIMIENTOS NiCrAlY, CoNiCrAlY Y CoNiCrAlYT_a A OXIDACIÓN A 900 °C

La comparativa del valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura de los recubrimientos base NiCrAlY, CoNiCrAlY y CoNiCrAlYT_a, con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al₂O₃ y ZrO₂ dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110, se detalla en la Tabla 4.43. Los valores se presentan de forma ordenada de menor a mayor valor, según los correspondientes recubrimientos.

	Recubrimiento	K_p [mg ² ·(mm ⁻⁴ ·s ⁻¹)]	K_l [mg ² ·(mm ⁻⁴ ·s ⁻¹)]
NiCrAlY y sus modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al ₂ O ₃ y ZrO ₂ dispersas en su matriz	60% NiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃	1,34·10 ⁻⁹	4·10 ⁻⁸
	NiCrAlY	1,45·10 ⁻⁹	6·10 ⁻⁸
	60% NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂	2,10·10 ⁻⁹	6·10 ⁻⁸
	60% NiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂	9,80·10 ⁻¹⁰	7·10 ⁻⁸
	60% NiCrAlY + 40% ZrO ₂	2,14·10 ⁻⁹	7·10 ⁻⁸
	60% NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂	1,80·10 ⁻⁹	1·10 ⁻⁷
CoNiCrAlY y sus modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al ₂ O ₃ y ZrO ₂ dispersas en su matriz	60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂	7,88·10 ⁻¹⁰	4·10 ⁻⁸
	60% CoNiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂	1,48·10 ⁻⁹	4·10 ⁻⁸
	60% CoNiCrAlY + 40% ZrO ₂	1,87·10 ⁻⁹	4·10 ⁻⁸
	60% CoNiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃	2,51·10 ⁻⁹	7·10 ⁻⁸
	CoNiCrAlY	2,59·10 ⁻⁹	9·10 ⁻⁸
	60% CoNiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂	3,05·10 ⁻⁹	1·10 ⁻⁷
CoNiCrAlYT _a y modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al ₂ O ₃ y ZrO ₂ dispersas en su matriz	60% CoNiCrAlYT _a + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂	3,15·10 ⁻⁹	9·10 ⁻⁸
	CoNiCrAlYT _a	2,56·10 ⁻⁹	1·10 ⁻⁷
	60% CoNiCrAlYT _a + 40% ZrO ₂	2,67·10 ⁻⁹	1·10 ⁻⁷
	60% CoNiCrAlYT _a + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂	4,61·10 ⁻⁹	1·10 ⁻⁷
	60% CoNiCrAlYT _a + 40% Al ₂ O ₃	6,85·10 ⁻⁹	1·10 ⁻⁷
	60% CoNiCrAlYT _a + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂	9,52·10 ⁻⁹	1·10 ⁻⁷

Tabla 4.43. Comparativa, ordenada de menor a mayor, del valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) de los correspondientes recubrimientos base NiCrAlY, CoNiCrAlY y CoNiCrAlYT_a, con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al₂O₃ y ZrO₂ dispersas en su matriz.

Tal como se indica en la Tabla 4.43, los valores de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) del recubrimiento NiCrAlY son mejorados por los del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al₂O₃. Así mismo, los valores de las constantes de oxidación del recubrimiento CoNiCrAlY son mejorados por los de los recubrimientos: 60% CoNiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, 60% CoNiCrAlY + 20% Al₂O₃ + 20% ZrO₂, 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO₂ y 60% CoNiCrAlY + 40% Al₂O₃. Finalmente los valores de las constantes de oxidación del recubrimiento CoNiCrAlYT_a únicamente son mejorados por los del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT_a + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂.

La Tabla 4.44 muestra la comparativa de todos los valores, ordenados de menor a mayor, de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir de los ensayos de oxidación a alta temperatura, de los recubrimientos base NiCrAlY, CoNiCrAlY y CoNiCrAlYT_a, con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al₂O₃ y ZrO₂ dispersas en su matriz. De entre todos los ensayados, el recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂, es el que presenta mejor resistencia a oxidación a 900 °C durante 50 horas, con un valor de $K_p = 7,88 \cdot 10^{-10}$ y un valor de $K_l = 4 \cdot 10^{-8}$.

Recubrimiento	K_p [mg ² ·(mm ⁴ ·s ⁻¹)]	K_l [mg ² ·(mm ⁴ ·s ⁻¹)]
60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂	$7,88 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-8}$
60% NiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃	$1,34 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$
60% CoNiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂	$1,48 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$
60% CoNiCrAlY + 40% ZrO ₂	$1,87 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$
NiCrAlY	$1,45 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-8}$
60% NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂	$2,10 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-8}$
60% NiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂	$9,80 \cdot 10^{-10}$	$7 \cdot 10^{-8}$
60% NiCrAlY + 40% ZrO ₂	$2,14 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-8}$
60% CoNiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃	$2,51 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-8}$
CoNiCrAlY	$2,59 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-8}$
60% CoNiCrAlYT _a + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂	$3,15 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-8}$
60% NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂	$1,80 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
CoNiCrAlYT _a	$2,56 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
60% CoNiCrAlYT _a + 40% ZrO ₂	$2,67 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
60% CoNiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂	$3,05 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
60% CoNiCrAlYT _a + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂	$4,61 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
60% CoNiCrAlYT _a + 40% Al ₂ O ₃	$6,85 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
60% CoNiCrAlYT _a + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂	$9,52 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4.44. Comparativa de todos los valores, ordenados de menor a mayor, de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidos en los ensayos de esta tesis doctoral

4. 8. ANÁLISIS DE LAS PRESTACIONES DE USO DE PIEZAS RECUBIERTAS EN PROCESOS DE TRATAMIENTO DE LA BIOMASA

Los recubrimientos 60% NiCrAlY + 40% ZrO₂ y 60% CoNiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, según la Tabla 4.43, experimentaron mejor comportamiento en los ensayos de oxidación a alta temperatura llevados a cabo en los laboratorios, que los recubrimientos NiCrAlY y CoNiCrAlY, respectivamente. Por ello, estos dos recubrimientos fueron ensayados a corrosión en las condiciones de servicio de la central de biomasa de la Zona Franca de Barcelona.

4.8.1. ANÁLISIS DE LA CINÉTICA DE LA CORROSIÓN

El estado del portamuestras y de las muestras, después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa, se muestra en la Figura 4.118.

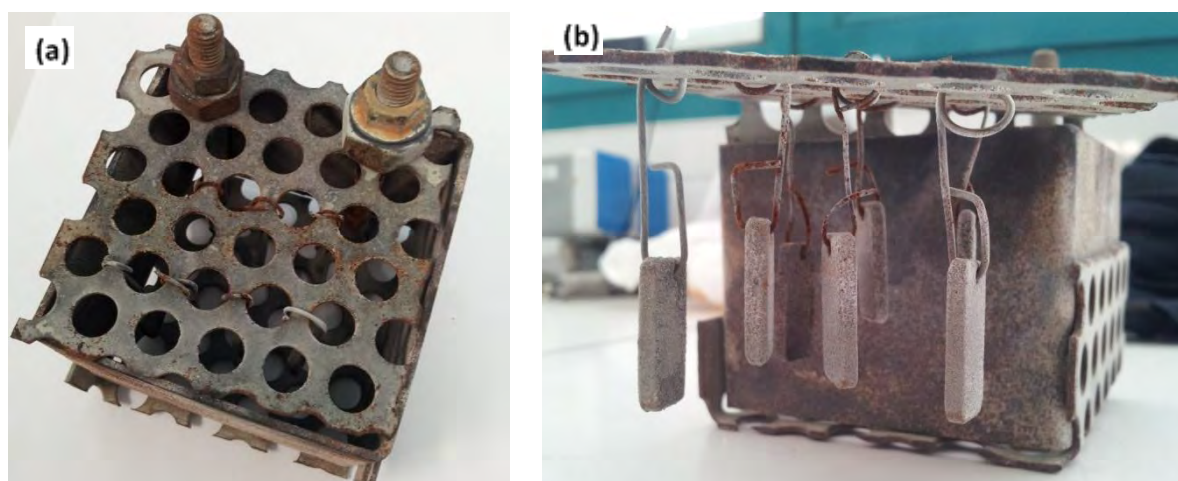


Figura 4.118. Estado (a) del portamuestras y (b) de las muestras, después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.

Los valores de ganancia en masa (ΔW) del acero F-1110 y de los recubrimientos 60% NiCrAlY + 40% ZrO₂ y 60% CoNiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después de ensayo a corrosión en la planta de biomasa, se representan en la Tabla 4.45.

Muestra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	ΔW (g)
Acero F-1110	2,989	3.003	0,0113
60% NiCrAlYT _a + 40% Al ₂ O ₃	3,6287	3,6302	0,0015
60% CoNiCrAlYT _a + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂	3,7733	3,7747	0,0014

Tabla 4.45. Valores de ganancia en masa (ΔW) del acero F-1110 y de los recubrimientos 60% NiCrAlY + 40% ZrO₂ y 60% CoNiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después de ensayo a corrosión en la planta de biomasa.

4.8.2. RECUBRIMIENTO 60% NiCrAlY + 40% Al₂O₃

4.8.2.1. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

4.8.2.1.a. Estudio micrográfico de las fases

Las micrográficas de la sección transversal y análisis EDX del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al₂O₃, después del ensayo corrosión en la planta de biomasa se representa en la Figura 4.119, la Figura 4.120 y la Figura 4.121.

La zona de interfase sustrato/recubrimiento se muestra en la Figura 4.119b donde se identifica la formación de una capa de óxidos de Fe-Cr (punto 3 de la Figura 4.119b, gris medio) de espesor inferior a 2 μm , junto con capas de Al₂O₃ (punto 1 de la Figura 4.119b, negro). A continuación, se forman fases metálicas de Ni-Cr (punto 6 de la Figura 4.119b, blanco) y de Ni-Cr-Al (puntos 4, 7 y 8 de la Figura 4.119b, blanco).

En la zona entre el metal base y la capa más externa del recubrimiento, según la Figura 4.119a, se puede observar como la Al₂O₃ (punto 4 de la Figura 4.120b, negro) se dispone en forma de red interconectada rodeando las fases metálicas de Ni-Cr-Al (punto 2 y 3 de la Figura 4.119b, blanco). Esta disposición de la Al₂O₃ en forma de malla puede obstaculizar la difusión de Fe desde el sustrato metálico hacia el interior del recubrimiento, ya que retiene la formación de diferentes óxidos de Fe en la zona de interfase sustrato/recubrimiento. La Al₂O₃ añadida como refuerzo se presenta en forma circular e irregular, de diferentes tamaños. También se identifica una zona de transición formada por óxidos de Ni-Cr-Al (puntos 1 y 5 de la Figura 4.120b, gris oscuro) entre la Al₂O₃ y la fases metálicas de Ni-Cr-Al.

La micrografía de la capa más externa del recubrimiento se representa en la Figura 4.120c y la Figura 4.121, donde se observa que la capa superior de óxido presente en el recubrimiento de 60% NiCrAlY + 40% Al₂O₃ se compone de dos películas superpuestas de óxidos diferentes. La capa más interna está formada por Al₂O₃ (punto 3 de la Figura 4.120c, negro) cuya composición química según el análisis EDX (% en masa) es de 42.35% de O, 45.09% de Al, 7.94% de Cr, 1.39% de Ni y 3.23% de Y. Mientras que la capa más externa está compuesta por óxido de Cr-Al-Ni (punto 1 de la Figura 4.121, gris medio) cuya composición química según el análisis EDX (% en masa) es de 37.12% de O, 20.31% de Al, 26.13% de Cr, 15.11% de Ni y 1.34% de Y. El espesor medio de esta capa de óxido más exterior formada en la superficie del recubrimiento después de someterse a 50 h en el entorno de oxidación es de 4 μm aproximadamente. En esta zona la Al₂O₃, de diferentes tamaños, y los óxidos de Cr-Ni-Al, rodean las fases metálicas compuestas por Ni-Cr (punto 3 de la Figura 4.121, blanco).

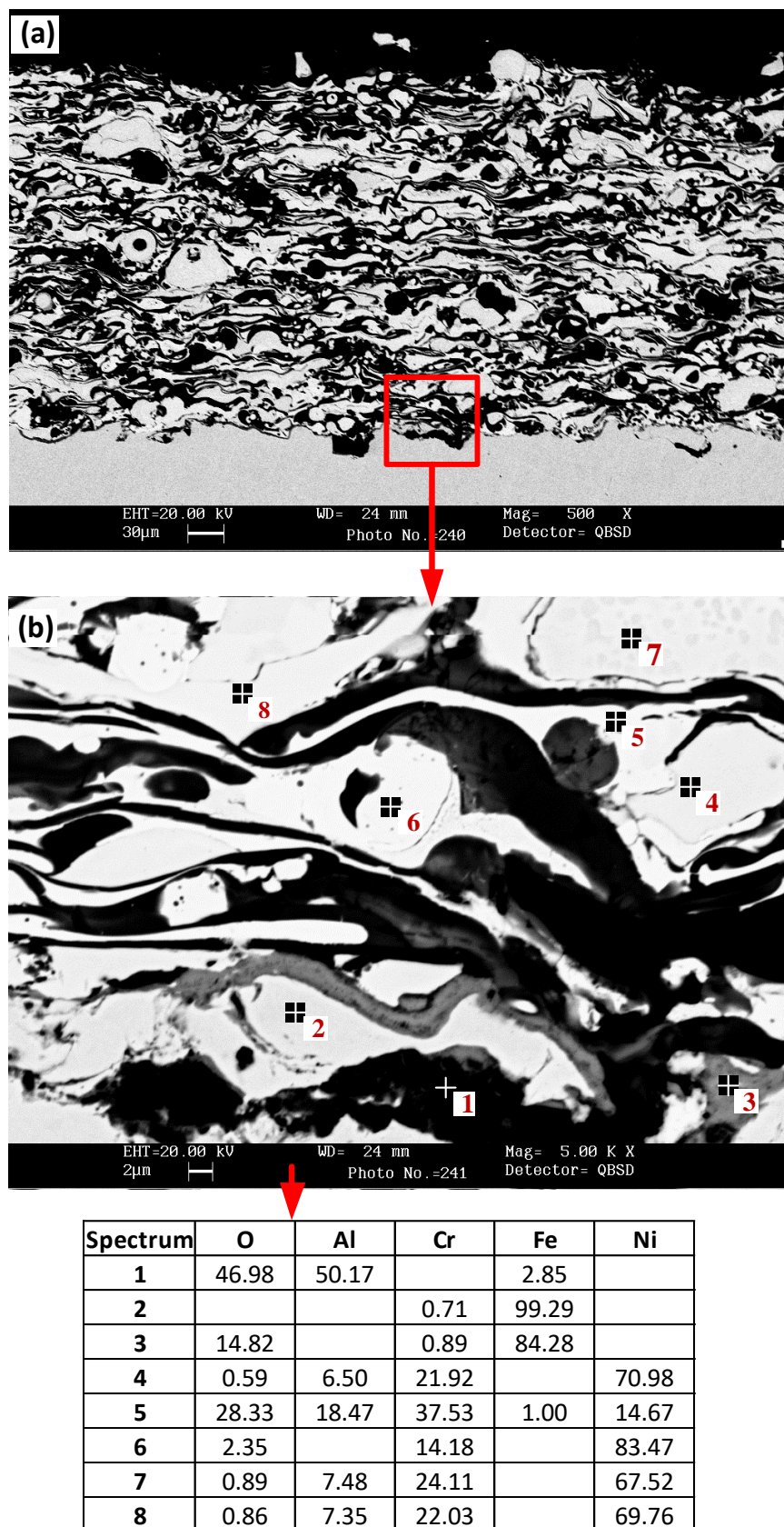


Figura 4.119. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 , después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.

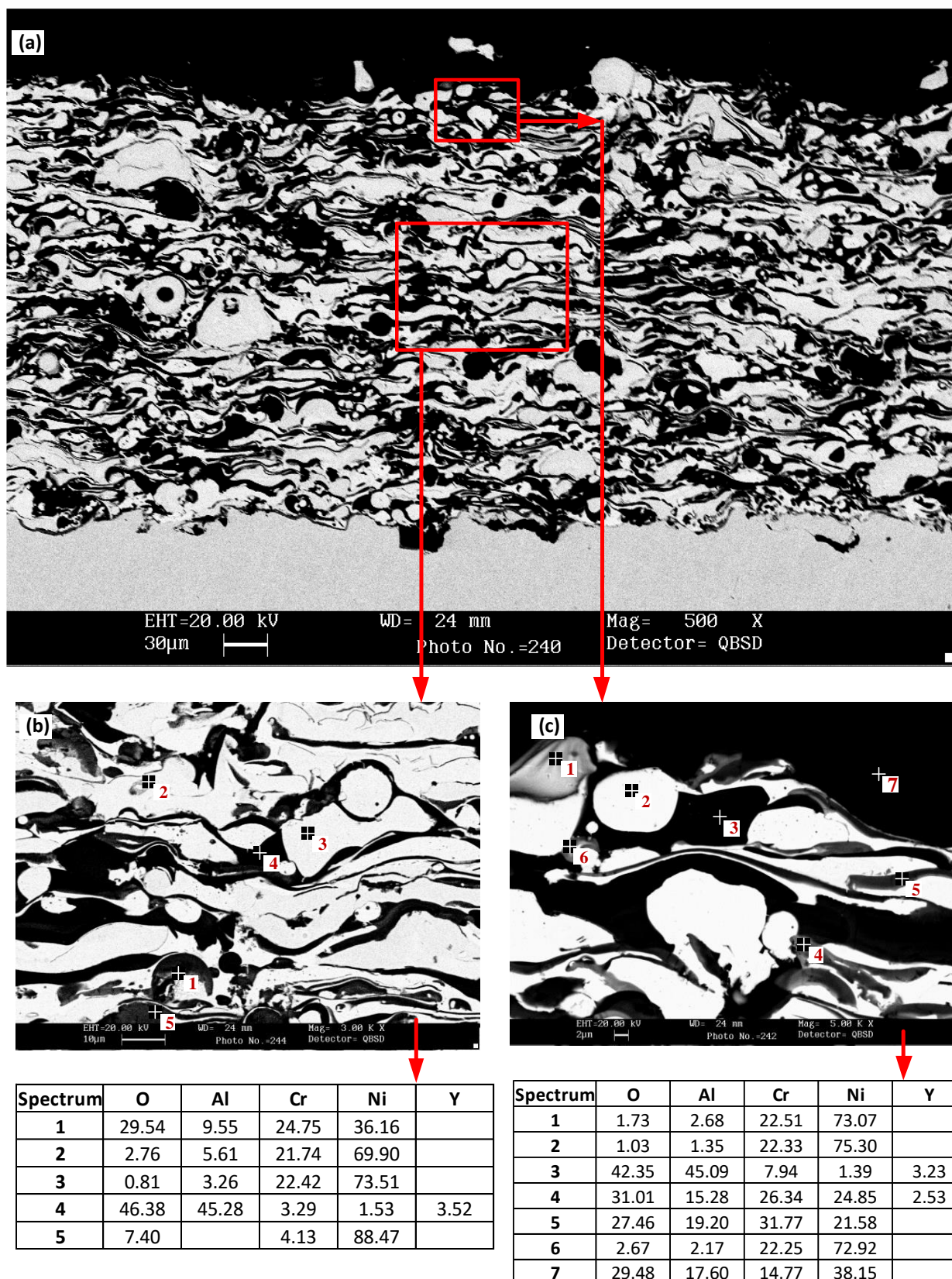
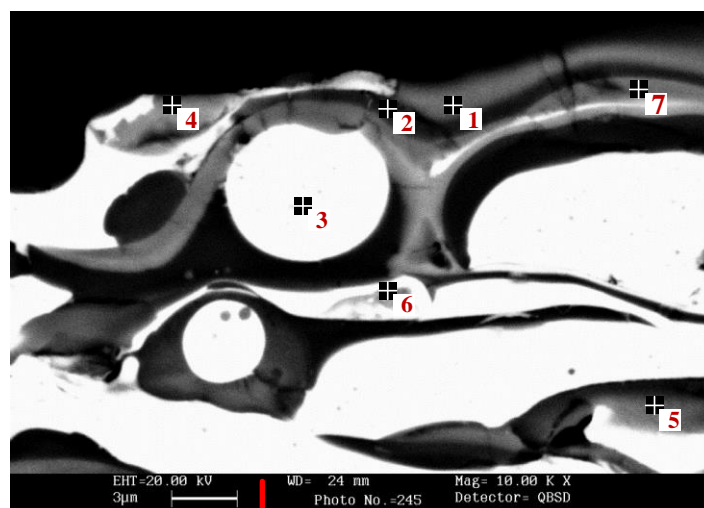


Figura 4.120. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 , después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.



Spectrum	O	Al	Cr	Ni	Y
1	37.12	20.31	26.13	15.11	1.34
2	36.99	28.49	22.42	10.59	1.52
3	1.47	1.97	21.58	74.98	
4	32.84	16.36	23.23	27.56	
5	32.03	26.77	31.37	9.83	
6	34.23	35.61	10.39	15.08	4.69
7	40.51	29.99	21.75	7.74	

Figura 4.121. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 , después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.

4.8.2.1.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

La Figura 4.122 muestra la micrografía de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 , donde se muestra la distribución de los distintos elementos a lo largo del recubrimiento, después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.

La difusión del Fe se representa en la Figura 4.122d. La combinación del Fe con el oxígeno implica la formación óxidos de Fe y óxidos de Fe-Cr, con un espesor aproximadamente inferior a 4 μm . La Figura 4.122f muestra que sobre la superficie del sustrato no se forma una capa continua de Cr_2O_3 (gris medio), al contrario de lo que ocurría en el recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 ensayado en el laboratorio.

La Al_2O_3 (Figura 4.122b y Figura 4.122e), rodea las fases metálicas de Ni-Cr formando una red interconectada. Esta disposición de la Al_2O_3 en forma de malla que puede obstaculizar la difusión de hierro desde el sustrato metálico y ofrece protección de la oxidación de las fases metálicas.

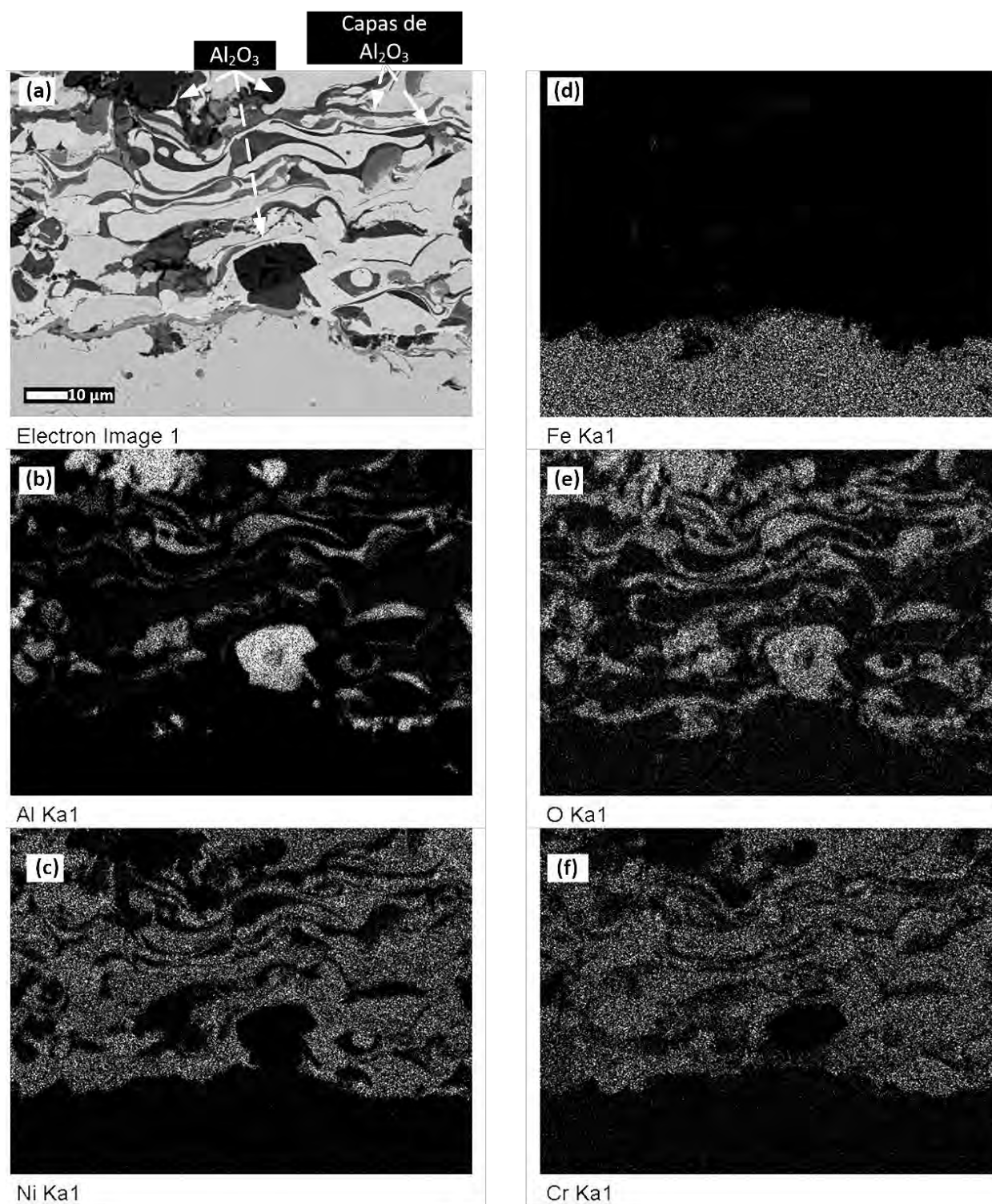


Figura 4.122. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.

4.8.3. RECUBRIMIENTO 60% CoNiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂

4.8.3.1. ANÁLISIS MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

4.8.3.1.a. Estudio micrográfico de las fases

El estudio de las micrográficas MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después del ensayo de corrosión llevado a cabo en la planta de biomasa, se muestran en la Figura 4.123, la Figura 4.124 y la Figura 4.125.

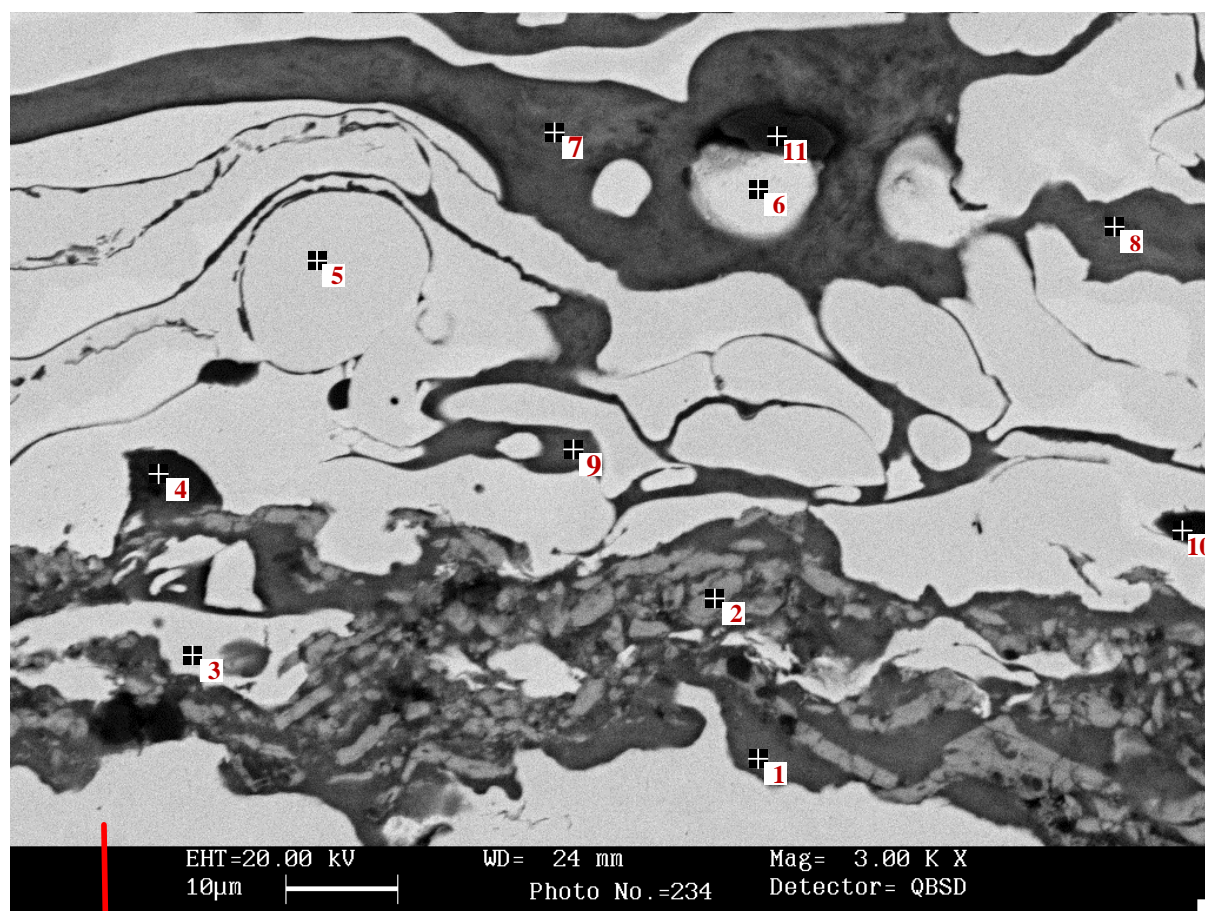
En la zona de interfase sustrato/recubrimiento (Figura 4.123) se aprecia la existencia de óxido de hierro (puntos 1 y 2 de la Figura 4.123, gris oscuro) formando casi una capa continua en la zona entre el sustrato y el recubrimiento. A continuación se forman fases metálicas compuestas por Co-Ni-Cr-Al (puntos 3 y 5 de la Figura 4.123, gris claro) y por Co-Ni-Cr (punto 6 de la Figura 4.123, blanco), que están envueltas, a su vez, por óxido de hierro (puntos 7, 8 y 9 de la Figura 4.123, gris oscuro). Los óxidos de Al-Cr (puntos 4 y 11 de la Figura 4.123, negro) y la Al₂O₃ (punto 10 de la Figura 4.123, negro) se distribuyen de forma dispersa a lo largo del recubrimiento, en forma circular e irregular y de diferentes tamaños.

En la zona entre el metal base y la capa más externa del recubrimiento, según la Figura 4.124a, se observa la existencia de una mayor proporción de fases metálicas compuestas por Co-Ni-Cr-Al (puntos 4 y 5 de la Figura 4.124b, gris claro). Éstas, a su vez aparecen rodeadas de óxidos de Al-Co-Ni-Cr (punto 7 de la Figura 4.124b, gris oscuro) y de Al₂O₃ en forma alargada y de diferentes tamaños (negro).

Las capas de Al₂O₃ se distribuyen en forma de red interconectada que evita la difusión del oxígeno a su través. Por otra parte, la Al₂O₃ añadida como refuerzo se presenta de manera dispersa a lo largo del recubrimiento, en forma circular e irregular y de diferentes tamaños.

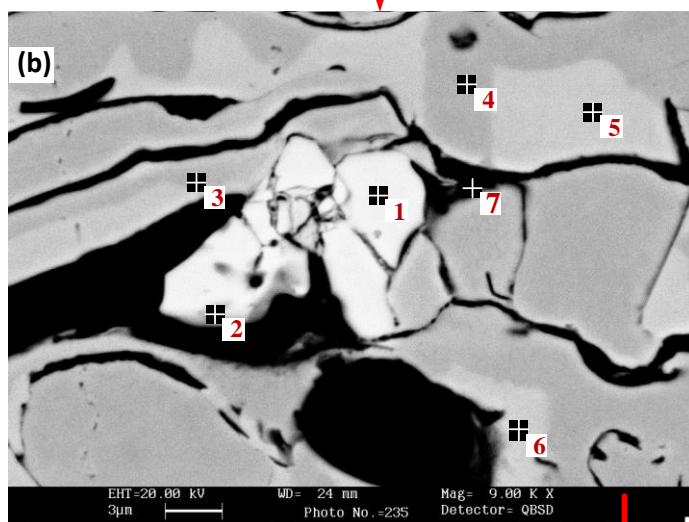
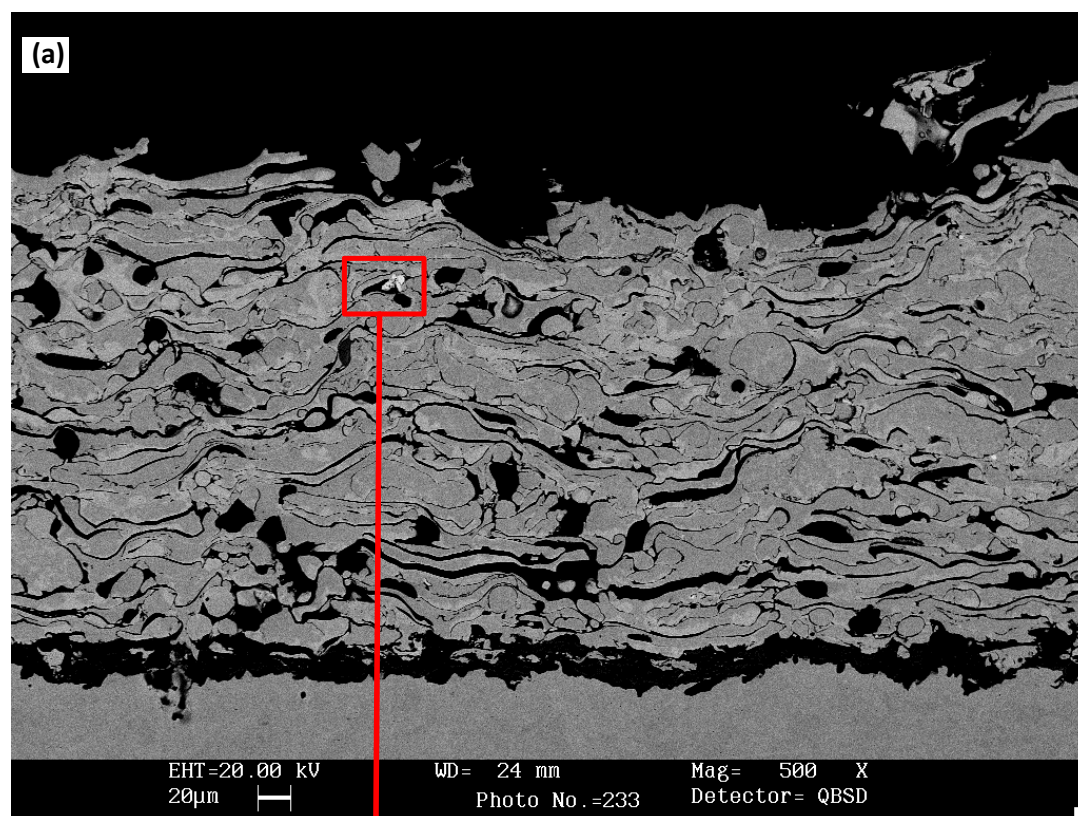
La ZrO₂ (puntos 1 y 2 de la Figura 4.124b y punto 1 de la Figura 4.125b, blanco) está envuelta por óxidos de Al-Co-Ni-Cr (punto 7 de la Figura 4.124b, gris oscuro) y Al₂O₃ (punto 2 de la Figura 4.125b, negro). El óxido de zirconio se distribuye de manera dispersa en el recubrimiento según la Figura 4.125a y la Figura 4.126c.

La zona más externa del recubrimiento está compuesta por óxidos de Co-Ni-Cr-Al (punto 3, Figura 4.125b, gris medio), con alto contenido en Co y Ni, y fases metálicas compuestas por Co-Ni-Cr-Al (gris claro). En la parte inmediatamente inferior a estos óxidos, se encuentra ZrO₂ que está envuelta por Al₂O₃ (punto 2 de la Figura 4.125b, negro).



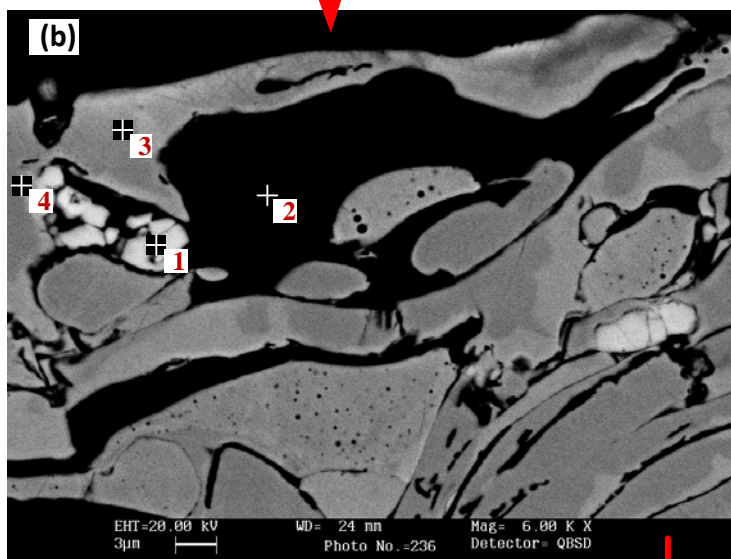
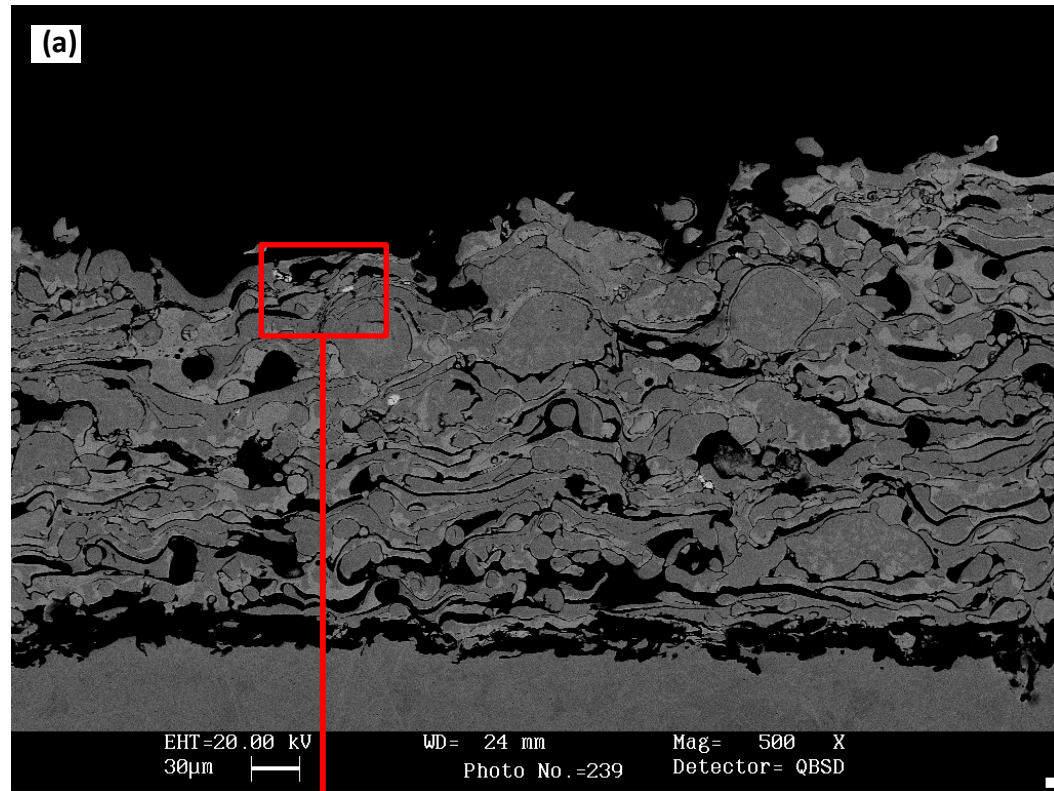
Spectrum	O	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Y
1	27.36			70.00			
2	23.58	1.32		75.10			
3		5.55	20.23	2.72	37.43	34.08	
4	46.24	38.04	11.27				4.44
5		6.19	22.78		37.21	33.82	
6	1.38	1.35	20.86		39.11	37.30	
7	31.63		1.00	66.50			
8	29.90		1.85	65.58			
9	28.08		2.75	68.22			
10	41.92	47.12	2.87		4.67	3.42	
11	42.74	44.70	7.23				5.33

Figura 4.123. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal de la zona interna del más en contacto con el sustrato del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al_2O_3 + 30% ZrO_2 , después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.



Spectrum	O	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Y	Zr
1	25.94		0.75			1.50		71.81
2	15.87	2.37	2.27	1.36	3.25	2.96		71.92
3	1.20	6.28	21.65		37.83	33.04		
4	0.94	6.35	21.92		37.44	33.34		
5	0.57	6.43	22.10		37.64	33.26		
6	0.48	7.11	21.61		37.70	33.11		
7	24.78	25.37	12.61	1.35	16.78	13.58	5.53	

Figura 4.124. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal de la zona entre el metal base y la capa más externa del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al₂O₃ + 30% ZrO₂, después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.



Spectrum	O	Al	Cr	Co	Ni	Zr
1	25.75	0.71		1.37	1.03	71.14
2	47.53	52.47				
3	0.88	6.52	21.78	36.61	34.22	
4	5.32	4.97	14.68	25.45	23.20	26.39

Figura 4.125. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal de la zona más externa del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al_2O_3 + 30% ZrO_2 , después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.

4.8.3.1.b. Mapas de rayos X de los elementos (mapping)

Las micrografías de la sección transversal y los mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 , después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa, se presentan en la Figura 4.126 y la Figura 4.127. Se puede observar que el Co (Figura 4.127d), el Ni (Figura 4.127d), el Cr (Figura 4.127g) y el Al (Figura 4.127b) forman fases metálicas de Co-Ni-Cr-Al. El oxígeno (Figura 4.127f) y el Al se combinan formando Al_2O_3 , repartiéndose de forma dispersa por el recubrimiento y adoptando formas irregulares de diferentes tamaños.

En la zona de interfase sustrato/recubrimiento, el oxígeno también se combina con el Fe (Figura 4.127e) formándose una capa de óxido de Fe, alcanzando un espesor medio superior a 20 μm en dirección paralela a la superficie del sustrato. El Fe continúa difundiéndose en forma de óxidos de Fe, prácticamente hasta la zona más externa del recubrimiento, situándose entre las fases metálicas compuestas por Co-Ni-Cr-Al. Un motivo por el cual puede que haya ocurrido este fenómeno, en esta zona en concreto de la muestra, es que se haya separado el recubrimiento del sustrato, facilitando así la difusión del Fe.

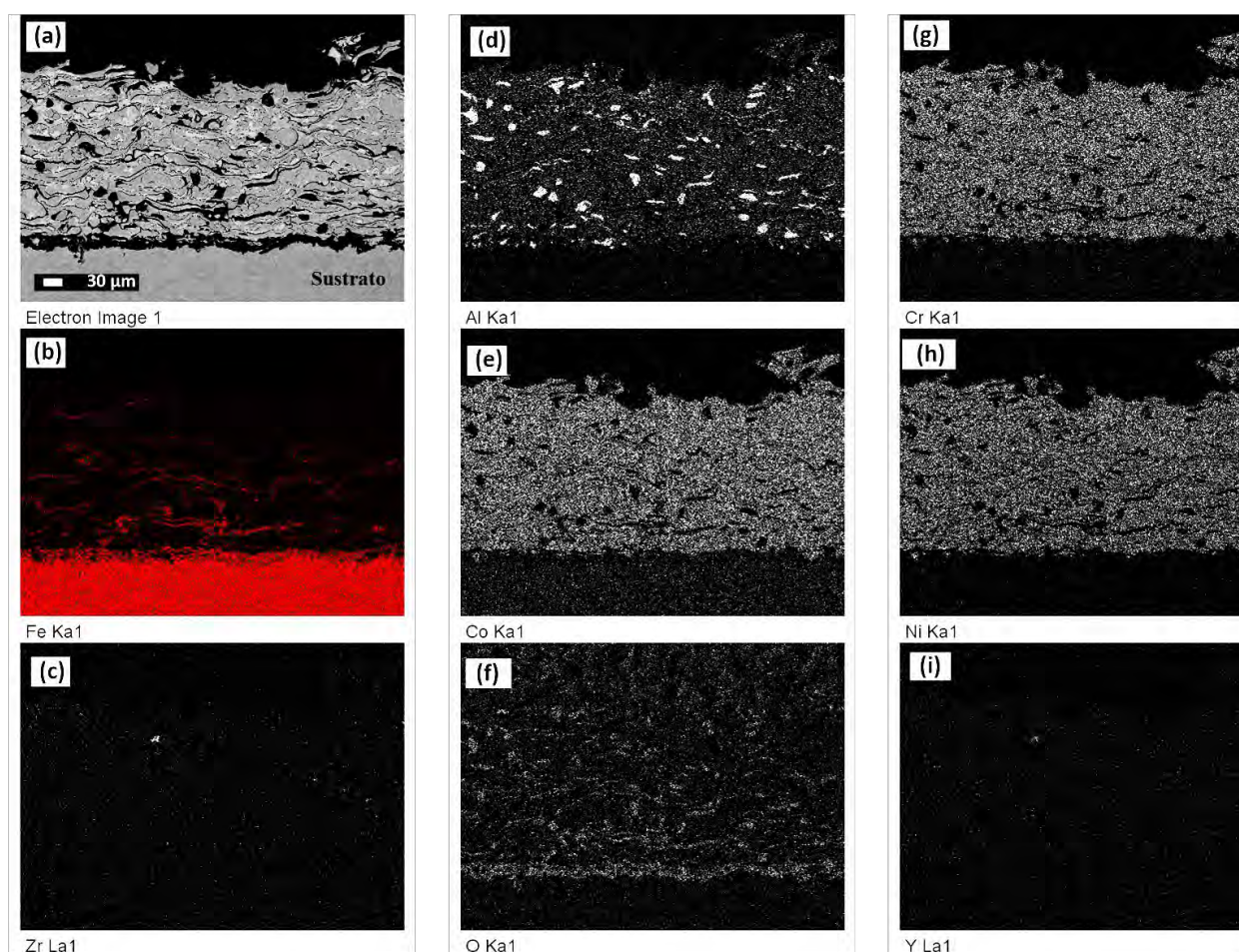


Figura 4.126. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al_2O_3 + 30% ZrO_2 , después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.

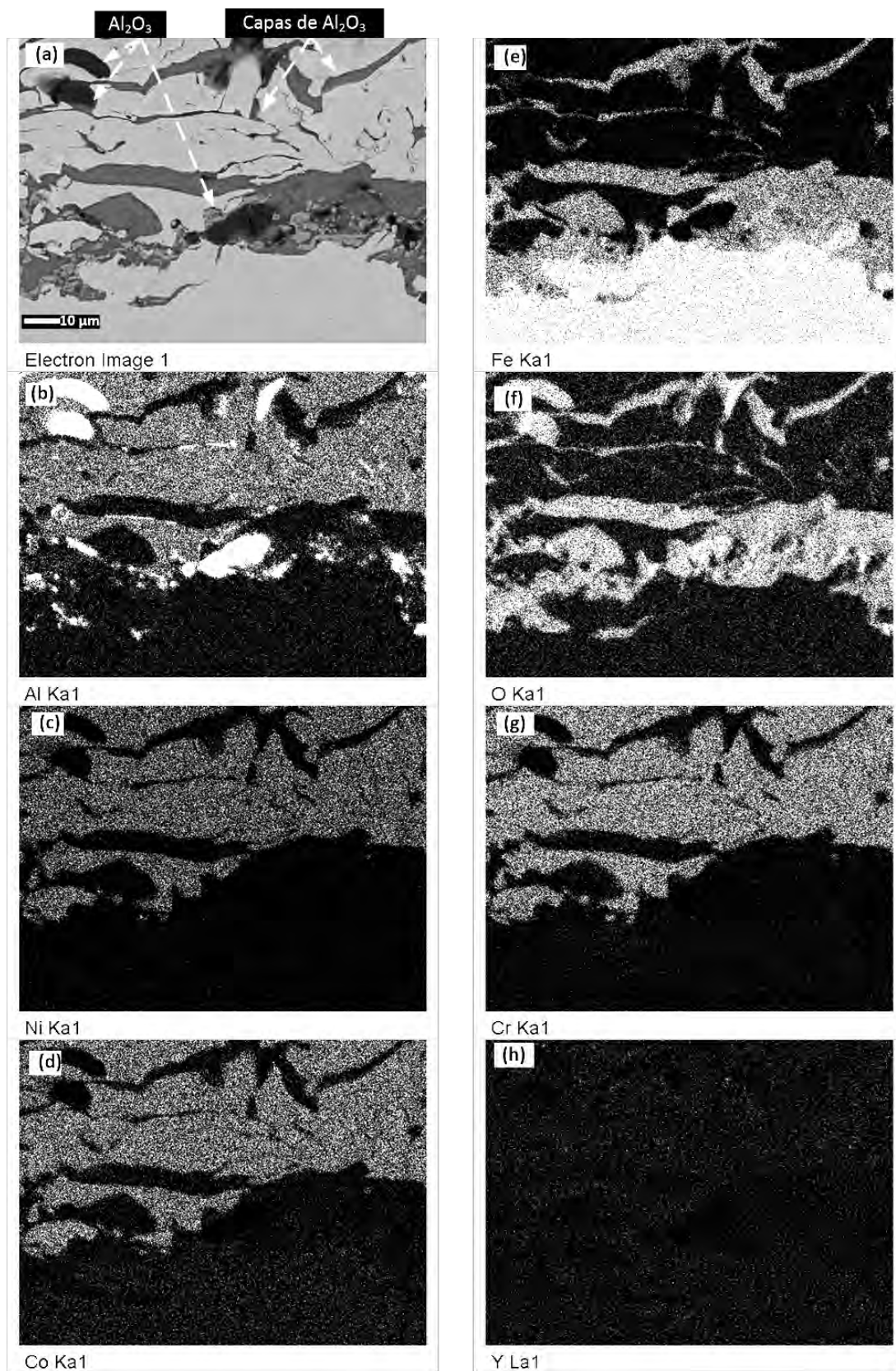


Figura 4.127. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al_2O_3 + 30% ZrO_2 , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.

4. 9. PROPUESTA DE INDICADORES DE SOSTENIBILIDAD DE LA PROYECCIÓN TÉRMICA

Continuando con la línea de ir articulando y definiendo los elementos que nos permitan caracterizar el proceso industrial de proyección térmica, realizaremos la aportación de más detalle en la que se definirán los indicadores propios del proceso para la fase de fabricación.

En el caso de estudio centraremos el proceso en una pieza que va a sufrir las operaciones correspondientes al proceso de recubrimiento superficial por Proyección Térmica. Propondremos indicadores que deben medirse y usarse en la fase de Diseño con vistas a planificar el proceso de estudio, pero, principalmente, nos centraremos en los indicadores pertenecientes a la fase de Fabricación.

Para la definición de estos indicadores analizaremos las entradas y salidas entendiendo que partimos de la pieza geométrica obtenida por otros procesos de conformado previos como moldeo, deformación plástica o mecanizado, por ejemplo.

Para la definición se busca centrarnos principalmente en el flujo del material de recubrimiento y los elementos que intervienen en el proceso. Es por ello que entendemos que pueden quedar fuera algunos indicadores si se estudia desde otras perspectivas.

Cada perspectiva (materiales, producto o proceso) se tratará de desplegar para aportar información crítica sobre el proceso partiendo de un indicador agregado de mayor nivel.

Finalmente, cabe indicar que la perspectiva de proceso es la que requiere de recopilación de mayor información y que conlleva no sólo aspectos tecnológicos, si no también aspectos sociales. En este caso sólo hemos realizado un apunte de lo que podrían ser los indicadores en este ámbito.

Para cada indicador se ha realizado una breve descripción quedando fuera de esta disertación la definición de la expresión analítica que pudiera aportar mayor detalle. Si bien se indica si es de alcance global (ciclo de vida), del proceso o de una operación concreta. Se han aportado las unidades del indicador y su expresión o identificador. Respecto de las referencias cabría realizar una relación detallada, pero para ello se debería de realizar una ficha completa por indicador que queda fuera del alcance inicial.

4.9.1. Indicadores de Materiales

La propuesta de indicadores para supervisar la sostenibilidad del proceso desde la perspectiva de los materiales se puede observar en la Figura 4.128. El primer indicador debe considerar el material de cada una de las piezas que pertenecen a un producto. Este indicador es crítico por cuanto el material de la pieza condiciona la tecnología de recubrimiento y, por tanto, el material de recubrimiento.

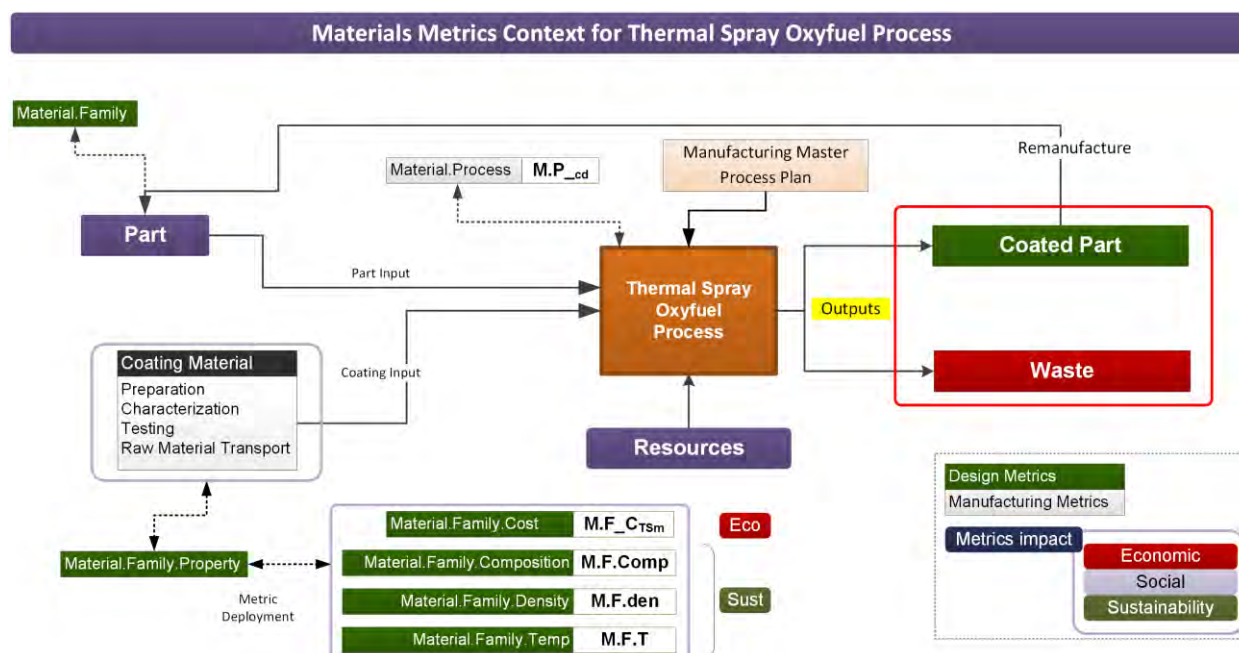


Figura 4.128. Indicadores para el Proceso de Proyección Térmica. Perspectiva de Materiales. Fuente: (elaboración propia).

Además del material de la propia pieza es importante controlar las características del material de recubrimiento por lo que se propone desglosar el indicador en cuantas propiedades se considere oportuno (Tabla 4.46).

Nombre	Descripción / Definición	Nivel	Tipo	Unidad	Expresión	Referencias
Material						
Material.Familia	Identifica los materiales utilizados para el diseño de la cada pieza del producto	CV	Cualitativo	texto	M.F	Normas Base Datos
Material.Familia.Propiedades	Conjunto de Propiedades del Material de recubrimiento seleccionado	CV	Cualitativo	texto	M.F_Prop	Normas Base Datos
Material.Familia.Coste	Coste de producción del material base sin inclusiones de reciclado	CV	Cuantitativo	€/kg	M.F_C _{Tsm}	Caracterización
Material.Familia.Composición	Porcentaje de cada elemento en el material de recubrimiento seleccionado	CV	Cuantitativo	%	M.F_Comp	ensayos
Material.Familia.Densidad	Densidad del materia base seleccionado	CV	Cuantitativo	Kg/m3	M.F_den	Caracterización
Material.Familia.Temp	Temperatura a la que se han realizado los ensayos de oxidación	CV	Cuantitativo	°C	M.F_T	Ensayos

Tabla 4.46. Indicadores de Materiales para la fase de Diseño. Fuente: (elaboración propia).

Respecto de los indicadores de materiales relacionados con la fase de fabricación proponemos un indicador agregado que contemple las consideraciones de selección del material para poder aplicar la tecnología de proyección. El indicador puede contener toda una serie de reglas de diseño y de aplicación basadas en manuales o experiencias previas (Tabla 4.47). Estas reglas pueden desplegarse en función del material base y de la geometría de la superficie a recubrir.

Nombre	Descripción / Definición	Nivel	Tipo	Unidad	Expresión	Referencias
Material						
Material.Proceso	Determina las consideraciones de diseño que afectan a la compatibilidad material concreto ya seleccionado con el proceso de fabricación.	P	Cualitativo	texto	M.P_cd	Normas Estándar Guías

Tabla 4.47. Indicadores de Materiales para la fase de Fabricación. Fuente: (elaboración propia).

4.9.2. Indicadores de Producto

La propuesta de indicadores para supervisar la sostenibilidad del proceso desde la perspectiva del Producto se puede observar en la Figura 4.129. En este caso se definen indicadores medibles en la fase de Diseño e indicadores medibles en la fase de Fabricación, pero aplicados a la pieza individual.

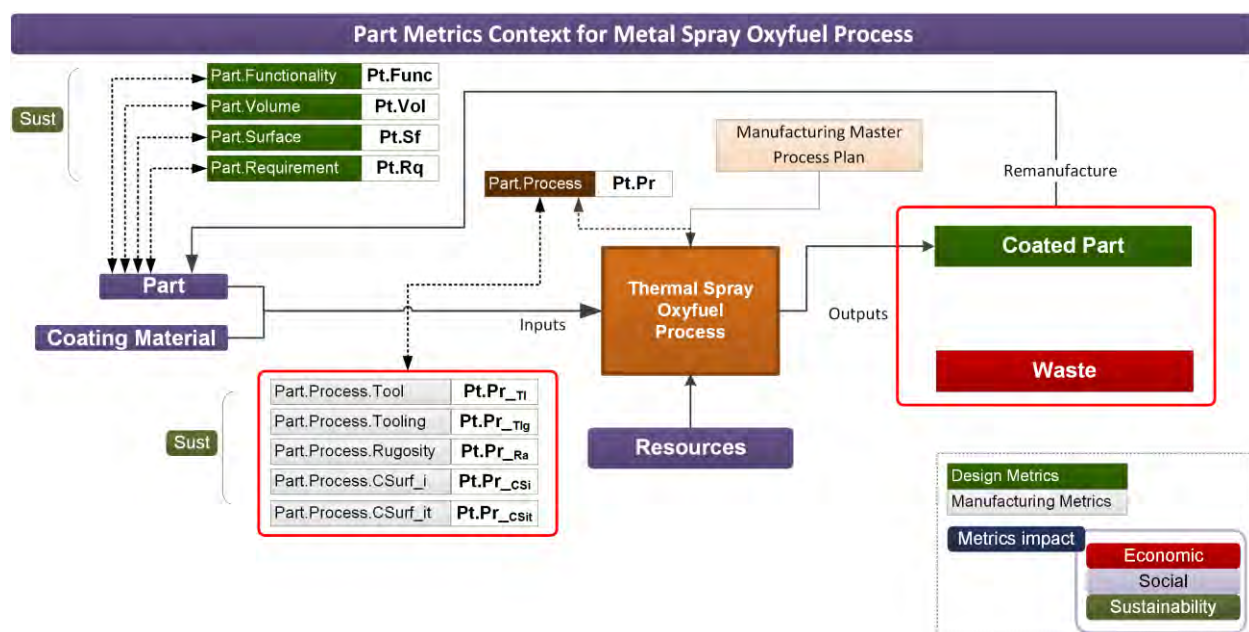


Figura 4.129. Indicadores para el Proceso de Proyección Térmica. Perspectiva de Producto. Fuente: (elaboración propia).

Aquí se propone una serie de indicadores relativos a características tecnológicas de la pieza que son de interés para el proceso. Por ejemplo, para determinar la cantidad de material que debemos preparar para el proceso de proyección es importante conocer la superficie sobre la

que debemos proyectar de forma cuantitativa. La geometría de la pieza también es crítica en cuanto al diseño del utillaje de sujeción para el proceso.

Nombre	Descripción / Definición	Nivel	Tipo	Unidad	Expresión	Referencias
Producto						
Pieza.Funcionalidad	Identifica la funcionalidad de la pieza en un conjunto y determina relaciones mecánicas, entre otras	CV	Cualitativo	texto	F.P	Guías
Pieza.Volumen	Determina el volumen de una pieza. Su definición matemática depende de la geometría.	CV	Cuantitativo	mm ³	V _p	#
Pieza.Superficie	Determina la superficie exterior de una pieza. Su definición matemática depende de la geometría	CV	Cuantitativo	mm ²	S _{ep}	#
Pieza.Requerimiento	Determina los requerimientos funcionales de la pieza como temperatura máxima de servicio aptitud de trabajar en medio salino u ácido, por ejemplo.	CV	Cualitativo	texto	R.P	#

Tabla 4.48. Indicadores de pieza para la fase de Diseño. Fuente: (elaboración propia).

Respecto de los indicadores de pieza relacionados con la fase de fabricación proponemos un indicador agregado que contemple las consideraciones de diseño geométrico de la pieza para poder aplicar la tecnología. El indicador puede contener toda una serie de reglas de diseño y de aplicación basadas en manuales o experiencias previas (Tabla 4.47). Estas reglas pueden desplegarse en función del material base y de la geometría de la superficie a recubrir.

FABRICACIÓN						
Nombre	Descripción / Definición	Nivel	Tipo	Unidad	Expresión	Referencias
Producto						
Pieza.Proceso	Determina las consideraciones de diseño que afectan a la compatibilidad geometría de la pieza proceso de fabricación.	P	Cualitativo	texto	P.P	Guías

Tabla 4.49. Indicadores de pieza para la fase de Fabricación. Fuente: (elaboración propia).

4.9.3. Indicadores de Proceso

La propuesta de indicadores para supervisar la sostenibilidad del proceso desde la perspectiva del Proceso se ha desarrollado con mayor detalle a este nivel. Puede observarse en la Figura 4.130 que consideramos no sólo las dos primeras fases del ciclo de vida sino también el objetivo de desarrollo sostenible. Cada indicador se clasifica según ayuda al cumplimiento del objetivo de sostenibilidad, económico o social.

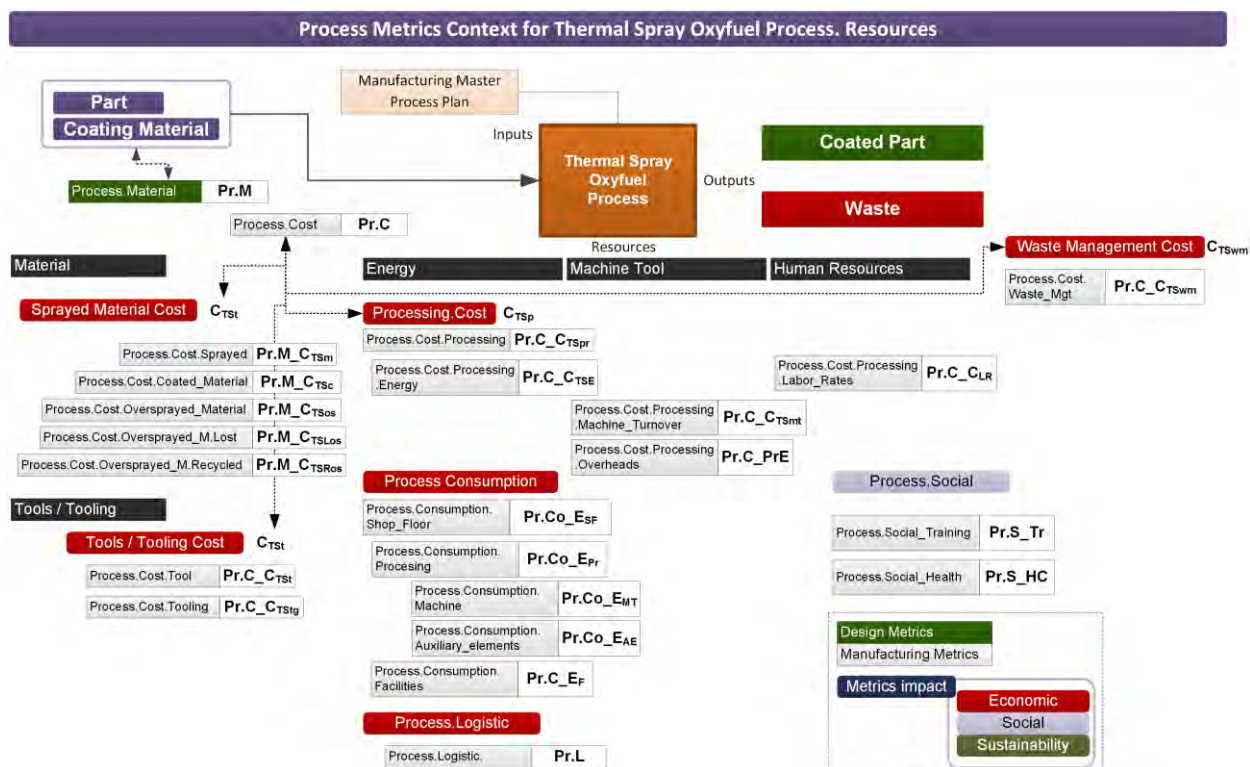


Figura 4.130. Indicadores para el Proceso de Proyección Térmica. Perspectiva de Proceso-recursos.
Fuente: (elaboración propia).

Inicialmente se propone un indicador agregado que contemple las consideraciones de diseño del Proceso en función del material de recubrimiento para poder aplicar la tecnología (Tabla 4.50). El indicador puede contener toda una serie de reglas de diseño y de aplicación basadas en manuales o experiencias previas de la propia tecnología de proyección.

Nombre	Descripción / Definición	Nivel	Tipo	Unidad	Expresión	Referencias
Proceso						
Proceso.material	Determina las consideraciones de diseño que afectan a la compatibilidad procesos de fabricación grupo de material seleccionado.	CV	Cualitativo	texto	P.Mc	Guías

Tabla 4.50. Indicadores de Proceso para la fase de Diseño. Fuente: (elaboración propia).

Para la fase de fabricación la definición de indicadores se amplía. Por una parte, se proponen un grupo de indicadores de coste tanto para las herramientas y utillajes utilizados como para el propio procesado (Tabla 4.51). El procesado abarca únicamente las operaciones propias de conformado que en este caso se limitan a la proyección industrializada.

Nombre	Descripción / Definición	Nivel	Tipo	Unidad	Expresión	Referencias
Proceso						
Proceso.Coste	Determina el coste del proceso por pieza/producto	PR	Cuantitativo	€	Pr.C	
Proceso.Coste. Material.Proyección	Coste total del material utilizado para el proceso	OP	Cuantitativo	€	Pr.C_C _{TSm}	
Proceso.Coste. Material.proyectado	Coste total del material realmente depositado sobre la superficie	OP	Cuantitativo	€	Pr.C_C _{TS_c}	
Proceso.Coste. Material.Sobrepoyectado	Coste total del material proyectado que no ha sido depositado	OP	Cuantitativo	€	Pr.C_C _{TSos}	
Proceso.Coste. Material.Sobrepoyectado _perdido	Coste total del material no depositado irre recuperable	OP	Cuantitativo	€	Pr.C_C _{TSLos}	
Proceso.Coste. Material.Sobrepoyectado_ recuperable	Coste total del material no depositado recuperable	OP	Cuantitativo	€	Pr.C_C _{TSRos}	
Proceso.Coste. Procesado	Coste total del proceso en producción	OP	Cuantitativo	€	Pr.C_C _{TSpr}	
Proceso.Coste. Procesado.Energía	Coste correspondiente al consumo energético	OP	Cuantitativo	€	Pr.C_C _{TSE}	
Proceso.Coste. Procesado. Amortización.Máquina	Coste correspondiente a la amortización de la maquinaria	OP	Cuantitativo	€	Pr.C_C _{TSmt}	
Proceso.Coste. Procesado.Sobrecostes	Coste correspondiente a sobrecostes en producción	OP	Cuantitativo	€	Pr.C_C _{TSoh}	
Proceso.Coste. Procesado.Laboral	Coste a mano de obra	OP	Cuantitativo	€	Pr.C_C _{TS_{LR}}	
Proceso.Coste. Residuos.Gestión	Coste a correspondiente a la gestión de residuos del proceso	OP	Cuantitativo	€	Pr.C_C _{TSwm}	

Tabla 4.51. Indicadores de Proceso para la fase de Fabricación. Coste. Fuente: (elaboración propia).

Por otra parte, encontramos los indicadores de Logística que pueden relacionarse más directamente con el objetivo de sostenibilidad.

Nombre	Descripción / Definición	Nivel	Tipo	Unidad	Expresión	Referencias
Proceso						
Proceso.Logística	Determina los movimientos de material tanto internamente como externamente Este indicador contiene indicadores de nivel inferior.	CV	Cuantitativo	#	P.L	

Tabla 4.52. Indicadores de Proceso para la fase de Fabricación. Logística. Fuente: (elaboración propia).

Por otra parte, encontramos los indicadores de Consumo que pueden relacionarse más directamente con el objetivo de sostenibilidad (Tabla 4.53).

Nombre	Descripción / Definición	Nivel	Tipo	Unidad	Expresión	Referencias
Proceso						
Proceso.Consumo	Determina los consumos en el proceso de conformado de la pieza. Este indicador contiene indicadores de nivel inferior por cada fuente energética	PR	Cuantitativo	#	P.Co	Normas
Proceso.Consumo Planta	Determina los consumos en el proceso de conformado de la pieza sólo de la planta	PR	Cuantitativo	#	P.Co_ESF	Normas
Proceso.Consumo Procesado	Determina los consumos en el procesado de la pieza.	PR	Cuantitativo	#	P.Co_EPr	Normas
Proceso.Consumo Máquina	Determina los consumos en máquina del procesado de la pieza.	PR	Cuantitativo	#	P.Co_EMT	Normas
Proceso.Consumo Auxiliar	Determina los consumos auxiliares en el procesado de la pieza.	PR	Cuantitativo	#	P.Co_EAE	Normas
Proceso.Consumo recursos	Determina los consumos de otros elementos de planta en el procesado de la pieza.	PR	Cuantitativo	#	P.Co_EF	Normas

Tabla 4.53. Indicadores de Proceso para la fase de Fabricación. Consumo. Fuente: (elaboración propia).

Los indicadores para supervisar las emisiones serían los que encontraríamos durante y al final del procesado (Figura 4.131).

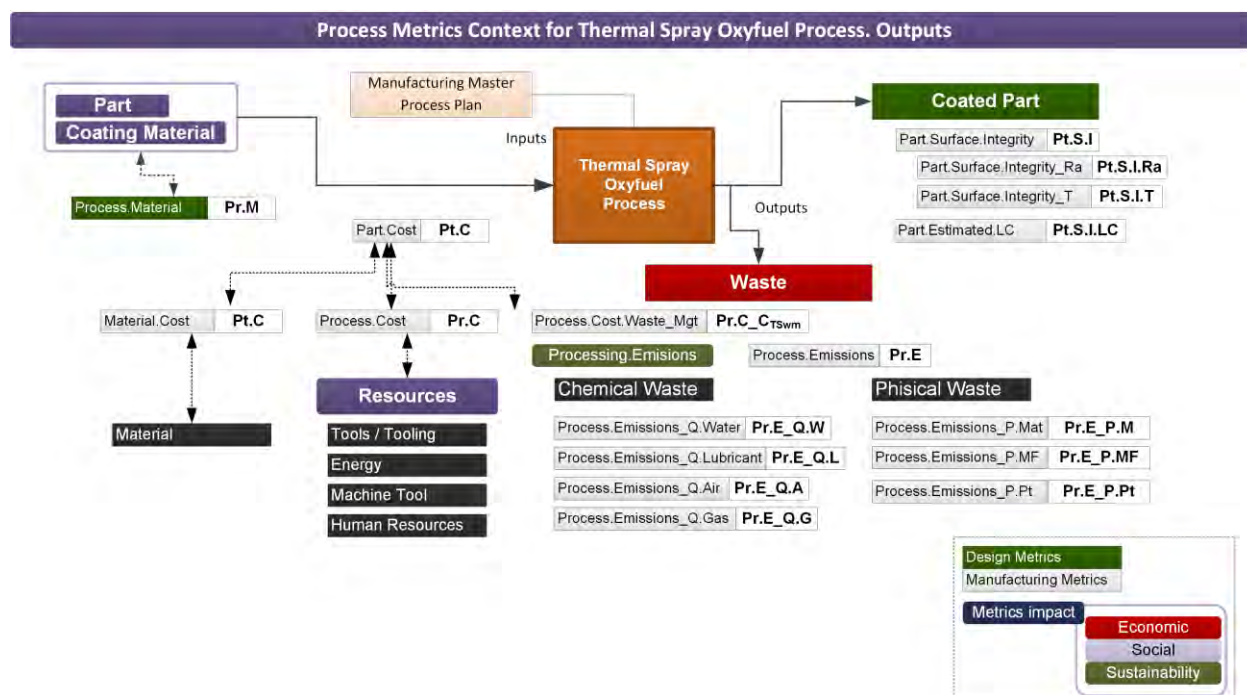


Figura 4.131. Indicadores para el Proceso de Proyección Térmica. Perspectiva de Proceso-Salidas. Fuente: (elaboración propia)

Estos los indicadores de emisiones pueden subdividirse en un muchos indicadores concretos en función de lo que se desee medir (Tabla 4.54).

Nombre	Descripción / Definición	Nivel	Tipo	Unidad	Expresión	Referencias
Proceso						
Proceso.Emisiones	Determina las emisiones de sólidos, líquidos y gases que se producen en el proceso. Este indicador contiene indicadores de nivel inferior y agrupa distintas perspectivas.	P	Cuantitativo	#	P.E	Normas #
Proceso.Emisiones Química.Agua	Determina las emisiones químicas que se producen en el proceso. Valoraríamos la calidad del agua. Agrupa distintas perspectivas.	P	Cuantitativo	#	P.E_Q.W	Normas #
Proceso.Emisiones Química.lubricante	Determina las emisiones químicas. Este indicador puede contener la cantidad de lubricantes u otros elementos utilizados.	P	Cuantitativo	#	P.E_Q.L	Normas #
Proceso.Emisiones Química.Aire	Determina las emisiones de gases a la atmósfera. Contiene medidas sobre partículas o componentes en suspensión en al aire.	P	Cuantitativo	#	P.E_Q.A	Normas #
Proceso.Emisiones Química.Gas	Determina las emisiones de gases de efecto invernadero. Puede subdividirse en los necesarios	P	Cuantitativo	#	P.E_Q.G	Normas #
Proceso.Emisiones Fisicas.Materiales	Determina las emisiones de residuos sólidos. Este indicador contempla el material de recubrimiento no depositado.	P	Cuantitativo	#	P.E_P.Mat	Normas #
Proceso.Emisiones Fisicas.Filtros	Determina los elementos fungibles utilizados en el proceso como pueden serlos filtros que contienen partículas residuales	P	Cuantitativo	kg	P.E_P.F	Normas #
Proceso.Emisiones Fisicas.Piezas	Determina las piezas defectuosas en el proceso que no se pueden recuperar y deben ser tratadas	P	Cuantitativo	#	P.E_P.Pt	Normas #
Pieza.Integridad Superficial	Este indicador está relacionado con la funcionalidad determinada para la pieza y que ha motivado el aplicar un proceso de recubrimiento. Contiene diversos parámetros que permitirán comprobar la calidad del proceso	P	Cuantitativo	#	Pt.S.I	Normas Funcionalidad diseño #
Pieza.Integridad Superficial. Rugosidad	Este indicador es de orden metrológico indica la rugosidad media	P	Cuantitativo	#	Pt.S.I_Ra	Normas Funcionalidad diseño #
Pieza.Integridad Superficial.Tolerancia	Este indicador es de orden metrológico indica la rugosidad media	P	Cuantitativo	#	Pt.S.I_T	Normas Funcionalidad diseño #
Pieza.Ciclo de vida. Estimado	Este indicador es de orden cualitativo ya que estima un orden de tiempo de vida antes de fallo dela pieza recubierta.	P	Cualitativo	#	Pt.S.L.C.	Normas Funcionalidad diseño #

Tabla 4.54. Indicadores de Proceso para la fase de Fabricación. Emisiones y Resultado final. Fuente: (elaboración propia).



Con esta relación de indicadores se ha tratado de iniciar los cimientos que permitan pasar del proceso experimental al proceso de recubrimientos industrializado. Obviamente podremos encontrar casuísticas recubrimiento para piezas recuperadas cuyo tamaño de lote sea único o muy pequeño, o procesos de fabricación de nuevas piezas que requieran de este tratamiento superficial y, por tanto, necesiten de un control desde diversas perspectivas.

En cualquier caso hemos tratado de realizar una pequeña aportación que entendemos no existía y que debe estar siempre en continua revisión y mejora están abierta a nuevas aportaciones.

Capítulo 5.

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS



Capítulo 5.

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

5.1. CONCLUSIONES

En esta tesis doctoral se han llevado a cabo ensayos de oxidación a alta temperatura de los recubrimientos base NiCrAlY, CoNiCrAlY y CoNiCrAlYT_a, y de sus aleaciones con diversos porcentajes en masa de cargas cerámicas de Al₂O₃ y ZrO₂, proyectados térmicamente sobre acero F-1110. La adición de cerámicas en la composición de los recubrimientos, han modificado las propiedades microestructurales y el óxido formado, modificando así considerablemente su cinética de oxidación.

En este capítulo se presentan las conclusiones, estructuradas en el mismo orden cronológico que los resultados experimentales obtenidos, que se traducen en un mejor conocimiento del comportamiento frente a altas temperaturas de varios recubrimientos superficiales en condiciones de trabajo, según diferentes aplicaciones industriales.

Se considera que los objetivos del presente trabajo se han cumplido al haber sido posible la obtención de nuevos materiales de recubrimiento que, en las condiciones optimizadas de proyección térmica, ha sido capaz de mejorar considerablemente el comportamiento al deterioro químico a alta temperatura. Este sistema MCrAlY/ Al₂O₃/ ZrO₂ en las proporciones en peso de 60/40, 60/30/10, 60/20/20 y 60/10/30 está siendo objeto de análisis para la obtención de una patente por parte del autor de la presente tesis, así como por sus directores.

El desarrollo de nuevos recubrimientos ha permitido elevar las temperaturas de servicio aumentando, así, la eficiencia energética y la sostenibilidad en los procesos industriales. Al incrementar de forma significativa la vida de los componentes, se traduce en un importante beneficio económico y medioambiental, por la reducción en el consumo de materiales estructurales que conlleva y, también, porque gracias a los recubrimientos y sus oportuna modificaciones es posible operar a temperaturas cada vez más elevadas, lográndose un consumo más eficiente de los combustibles no renovables. Hoy por hoy, los nuevos motores aeronáuticos y las turbinas de gas para generación eléctrica no se conciben sin su empleo.

5.2. APORTACIONES

El análisis de la oxidación a alta temperatura de los recubrimientos y la necesidad de su aplicación industrial nos permiten resumir las conclusiones más relevantes:

- Se ha establecido una nueva interpretación a los resultados de cinética de oxidación a alta temperatura respecto a las formas convencionales, basado en la determinación de la resistencia a oxidación en función de la pendiente de la recta de ajuste a la curva de oxidación en la zona estable, caracterizada por cálculo de la constante de oxidación lineal (K_l). Esto permite una mejor comprensión del comportamiento de oxidación de los diferentes recubrimientos y predecir con mayor fiabilidad el comportamiento o la vida útil del componente sometido a condiciones de alta temperatura.

Recubrimientos NiCrAlY:

- Los valores de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) del recubrimiento base **NiCrAlY** han sido mejorados por los del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 . La adición de alúmina microestructurada en porcentaje del 40% en peso en aleaciones de NiCrAlY se ha demostrado como óptimo en cuanto a resultados de oxidación a alta temperatura.
- La representación parabólica de la cinética de la oxidación los sistemas NiCrAlY/ Al_2O_3 con proporciones del 60/40% muestra una mejora de 12%, aproximadamente, mientras que la representación lineal de la segunda etapa, presenta una mejora de 50%.
- La adición de 40% de Al_2O_3 a la aleación comercial de NiCrAlY ha supuesto una disminución de la difusión del Fe de aproximadamente 20 μm de espesor medio, lo cual supone una reducción del 40% de difusión del Fe, respecto al recubrimiento NiCrAlY.
- Los parámetros obtenidos para el recubrimiento de NiCrAlY + 40% Al_2O_3 son adecuados ya que producen recubrimientos uniformes con baja porosidad no conectada, mientras que los parámetros para la proyección de la alúmina deben revisarse ya que el recubrimiento obtenido es poco uniforme, poroso y de espesor irregular, esto es debido al alto punto de fusión de la alúmina y a la amplia distribución en la granulometría del polvo.
- Durante la oxidación, la Al_2O_3 de segunda fase dispersa en la matriz NiCrAlY ralentiza el crecimiento de Cr_2O_3 y $NiCr_2O_4$. Esto puede ser debido a la formación de capas protectoras ($\alpha-Al_2O_3$) durante la primera etapa de oxidación, fijando así, los límites de grano de los recubrimientos NiCrAlY- Al_2O_3 durante la segunda fase del proceso de oxidación isotérmica.
- La resistencia a la oxidación de los recubrimientos NiCrAlY ha mejorado mediante la adición de 40% de Al_2O_3 . Esto es debido a los cambios de la difusión del oxígeno causados por la formación de Al_2O_3 alrededor de las fases metálicas de Ni-Cr y su capacidad de protegerlas de la oxidación.

- Al comparar los diferentes recubrimientos de base NiCrAlY, se ha determinado que el recubrimiento con adición del 40% de alúmina, experimenta una mejor respuesta a 900 °C debido a la formación de una capa de Cr_2O_3 en la zona de interfase sustrato/recubrimiento.

Recubrimientos CoNiCrAlY:

- Los valores de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) del recubrimiento base **CoNiCrAlY** han sido mejorados por los de los recubrimientos:
 $60\% \text{ CoNiCrAlY} + 10\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 30\% \text{ ZrO}_2$,
 $60\% \text{ CoNiCrAlY} + 20\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 20\% \text{ ZrO}_2$,
 $60\% \text{ CoNiCrAlY} + 40\% \text{ ZrO}_2$,
 $60\% \text{ CoNiCrAlY} + 40\% \text{ Al}_2\text{O}_3$.
- Los recubrimientos de CoNiCrAlY y sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al_2O_3 y ZrO_2 , dispersas en la matriz, ensayados a oxidación a 900 °C durante 50 horas en esta tesis, presentan una capa compacta y continua de alúmina en la superficie del recubrimiento.
- La adición de 30% ZrO_2 y 10% de Al_2O_3 a la aleación comercial de CoNiCrAlY ha supuesto una disminución de la difusión del Fe de aproximadamente 25 μm de espesor, lo cual supone una reducción del 50% respecto al recubrimiento CoNiCrAlY. Esto significa que en el recubrimiento $60\% \text{ CoNiCrAlY} + 30\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ ZrO}_2$ la ganancia en masa que experimenta es mucho menor que la del recubrimiento CoNiCrAlY, y presenta una mayor resistencia a oxidación a 900 °C durante 50 horas.
- La adición de 40% de Al_2O_3 a la aleación comercial de CoNiCrAlY ha supuesto una disminución de la difusión del Fe de aproximadamente 20 μm de espesor medio, lo cual supone una reducción del 40% de difusión del Fe, respecto al recubrimiento CoNiCrAlY.

Recubrimientos CoNiCrAlYTaNi:

- Los valores de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) del recubrimiento base **CoNiCrAlYTaNi** han sido mejorados por los del recubrimiento $60\% \text{ CoNiCrAlYTaNi} + 10\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 30\% \text{ ZrO}_2$.
- Los recubrimientos de **CoNiCrAlYTaNi** y sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al_2O_3 y ZrO_2 , dispersas en la matriz, ensayados a 900 °C durante 50 horas, Al_2O_3 y la Cr_2O_3 se distribuyen de forma dispersa a lo largo del recubrimiento, sin formar capas continuas, ni llegar a rodear completamente las fases metálicas de Ni-Co-Cr, con lo cual se disminuye la resistencia a la oxidación. El Ni se difunde hacia el exterior de recubrimiento y se forman capas de óxidos de Ni-Co en su superficie del recubrimiento.

Recubrimientos NiCrAlY, CoNiCrAlY y CoNiCrAlYTa:

- La muestra **60% CoNiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂**, de entre todas las muestras ensayadas en esta tesis doctoral, es la que presenta el mejor comportamiento a oxidación a alta temperatura. Los motivos pueden ser la existencia de capas casi continuas de Cr₂O₃, seguidas de capas continuas de Al₂O₃ en la zona de interfase sustrato/recubrimiento. Además, la Al₂O₃ se distribuye en el recubrimiento rodeando parcialmente las fases metálicas de Co-Ni-Cr-Al y forma una capa continua en la parte más superficial del recubrimiento, actuando en todos los casos como barrera protectora de la oxidación.
- La ZrO₂ que se añade como refuerzo, se aglomera y no se distribuye de forma dispersa a lo largo de la matriz de los recubrimientos.
- La optimización de los recubrimientos 60% CoNiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂ y 60% NiCrAlY + 40% Al₂O₃, elimina la necesidad de proyectar capas de enganche, utilizadas habitualmente para los recubrimientos cerámicos. Al tratarse de un material compuesto de matriz metálica, ésta actúa como tal simplificando enormemente el proceso y abaratando costes del mismo.
- En el ensayo de oxidación llevado a cabo en una **planta de biomasa**, la muestra **60% CoNiCrAlY + 30% Al₂O₃ + 10% ZrO₂** y la **60% NiCrAlY + 40% Al₂O₃** han presentado menor ganancia en masa y por tanto mejor comportamiento frente a la oxidación a alta temperatura respecto a la muestra de acero F-1110 utilizada como material de sustrato. La reducción en ganancia en masa es del 86%.
- Los recubrimientos que poseen los valores más elevados de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l), tienen peor resistencia a la oxidación y esto puede ser debido por no formar capas de Al₂O₃ y/o Cr₂O₃ que actúan como barreras (continuas o discontinuas), que dificulten la difusión del oxígeno.

Indicadores para la sostenibilidad:

Respecto de las aportaciones realizadas en el ámbito de la sostenibilidad se han realizado pequeñas contribuciones para iniciar un nuevo campo.

- Se han tratado de identificar los paradigmas de desarrollo sostenible aplicados a la fabricación producción industrial. Estos paradigmas y estrategias se han particularizado para los procesos de recubrimientos de superficies.
- Se ha definido un modelo genérico para el control de entradas y salidas en los procesos de fabricación que pueda desplegarse para procesos más concretos y en nuestro caso se ha particularizado para la proyección con oxyfuel.
- Se han identificado las áreas estratégicas de control y se han definido los indicadores marco para el proceso de la disertación. La investigación desarrollada y la experimentación nos ha permitido conocer las entradas y parámetros de control a nivel

de laboratorio pero entendemos que era necesario, al menos, iniciar la definición de los parámetros de industrialización.

- La definición de los indicadores estratégicos agrupados por ámbito, y desplegados por tipo de impacto, ha permitido realizar una reflexión sobre la importancia que tiene una visión integrada del proceso experimental con las futuras implantaciones a nivel productivo. Se entiende que, cada vez más, una de las opciones del desarrollo sostenible será la recuperación de los componentes, y el recubrimiento por proyección térmica es una de las alternativas con mayor peso.

5.3. TRABAJOS FUTUROS

Como trabajos futuros se plantean las siguientes líneas de investigación:

- Continuar con los estudios de resistencia a oxidación a alta temperatura de los recubrimientos para temperaturas superiores a 900 °C siendo ensayados directamente en aplicaciones industriales.
- Analizar la influencia de diferentes técnicas de proyección sobre los recubrimientos y compararla con la técnica de oxyfuel.
- Se podría estudiar la influencia de la adición de elementos reactivos como Ce, Hf, Re, etc., a los recubrimientos mejorados (con adiciones de alúmina y/o zirconio) y su comportamiento a altas temperaturas.
- Validar y mejorar los indicadores de sostenibilidad planteados en esta tesis doctoral, analizándolos en diferentes técnicas de procesos de proyección térmica.
- Realizar mediciones de los indicadores propuestos para pequeños lotes productivos determinando de esta manera una cuantificación y caracterización de los mismos.
- Estudiar la sostenibilidad de diferentes técnicas de procesos de proyección térmica aplicados a lotes industriales.



Desarrollo y optimización de recubrimientos de aleación MCrAlY con dispersión de cargas cerámicas obtenidos por proyección térmica sostenible para aplicaciones de resistencia a oxidación a altas temperaturas.

REFERENCIAS



Referencias

Bibliografía

- Abello Linde. (2012). Proyección Térmica de superficies Gases Técnicos para mejorar la Productividad y la Calidad.
- Agüero, A. (2007). Ingeniería de superficies y su impacto medioambiental *. Revista de Metalurgia, 43(1), 63–75.
- Amin, A. K. M. N. (2012). Titanium Alloys–Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications. InTech, Rijeka.
- Badini, C., & Laurella, F. (2001). Oxidation of FeCrAl alloy: influence of temperature and atmosphere on scale growth rate and mechanism. Surface and Coatings Technology, 135(2), 291–298.
- Badrour, L., Moya, E. G., Bernardini, J., & Moya, F. (1986). Bulk diffusion of ¹¹⁰Ag tracer in Al₂O₃. Scripta Metallurgica, 20(9), 1217–1222. doi:10.1016/0036-9748(86)90034-7
- Bayer Corporation. (2000). Operator ' s Manual. Vacuum, 1–18.
- Berthod, P. (2005). Kinetics of high temperature oxidation and chromia volatilization for a binary Ni–Cr alloy. Oxidation of Metals, 64(3-4), 235–252.
- Birks, N., Meier, G. H., & Pettit, F. S. (2006). Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals. Engineering. doi:10.2277/0521480426
- Bose, S. (2011). High temperature coatings. Butterworth-Heinemann.
- British Coatings Federation, (2009). Bringing the World to Life. Sustainable Development Policy. Public Report. Obtenido de http://www.coatings.org.uk/Sustainability_Policy.aspx.
- Bürgel, R. (1986). Coating service experience with industrial gas turbines. Materials Science and Technology, 2(3), 302–308.
- Burns, A. J., Subramanian, R., Kempshall, B. W., & Sohn, Y. H. (2004). Microstructure of as-coated thermal barrier coatings with varying lifetimes. Surface and Coatings Technology, 177, 89–96.
- Buttner, C. C., Schneider PH.D, J. M., & Christoph Leyens, D.-I. (2011). Shark Skin Inspired Surfaces for Aerodynamically Optimized High Temperature Applications - Fabrication, Oxidation, Characterization, 1 – 111.

- Conselleria d'Economia Sostenible, Sectors Productius, Comerç i Treball, G. V. (2015). Pla estratègic de subvencions 2016-2018.
- Cervera González, I. (2011). Desarrollo y optimización de recubrimientos de superaleaciones con adición de cargas cerámicas y elementos reactivos obtenidos por proyección térmica para aplicaciones de resistencia a oxidación a alta temperatura y al desgaste.
- Chawla, V., Jayaganthan, R., & Chandra, R. (2008). Structural characterizations of magnetron sputtered nanocrystalline TiN thin films. *Materials Characterization*, 59(8), 1015–1020.
- Christopher C. Berndt. (2013). Thermal Spray Tips, 1–79.
- Cieslak, J., Dubiel, S. M., Środa, S., & Żurek, Z. (2002). A study of high temperature sulphidation products of pure and Sn-doped Fe-Cr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 333, 190–201.
- Clarke, D. R., Oechsner, M., & Padture, N. P. (2012). Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bulletin*, 37(10), 891–898.
- Clyne, T. W., & Withers, P. J. (1995). An introduction to metal matrix composites. Cambridge University Press.
- Coker, E. N. (2013). The oxidation of aluminum at high temperature studied by Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry, (October).
- Cutler, A. J. B., & Raask, E. (1981). External corrosion in coal-fired boilers: assessment from laboratory data. *Corrosion Science*, 21(11), 789–800.
- Czech, N., Schmitz, F., & Stamm, W. (1994). Improvement of MCrAlY coatings by addition of rhenium. *Surface and Coatings Technology*, 68, 17–21.
- David John Young. (2008). High temperature oxidation and corrosion of metals. (Elsevier, Ed.).
- Davis & Associates. (2004). Handbook of Thermal Spray Technology, 3, 175, 181–184, 190, 198, 201, 203.
- Davis, J. R. (1997). ASM specialty handbook: heat-resistant materials. Asm International.
- De Ron, A. J. (1998). Sustainable production: The ultimate result of a continuous improvement. *International Journal of Production Economics*, 56-57, 99–110.
- Delaunay, D., Huntz, A. M., & Lacombe, P. (1980). Mechanical stresses developed in high temperature resistant alloys during isothermal and cyclic oxidation treatments: the influence of yttrium additions on oxide scale adherence. *Corrosion Science*, 20(10), 1109–1117.
- DeMasi-Marcin, J. T., & Gupta, D. K. (1994). Protective coatings in the gas turbine engine. *Surface and Coatings Technology*, 68, 1–9.
- Dorfman, M. R., & Sharma, A. (2013). Challenges and Strategies for Growth of Thermal Spray Markets: The Six-Pillar Plan. *Journal of Thermal Spray Technology*, 22(5), 559–563. doi:10.1007/s11666-013-9906-y

- Dwivedi, R. K., & Gowda, G. (1985). Thermal stability of aluminium oxides prepared from gel. *Journal of Materials Science Letters*, 4(3), 331–334.
- Eastwood, M. D., & Haapala, K. R. (2015). An induction hardening process model to assist sustainability assessment of a steel bevel gear, 80(5-8), 1113–1125.
doi:10.1007/s00170-015-7053-y
- England, G. (2011). *Nature of Thermal Spray Coatings*.
- Feist, J. P., Sollazzo, P. Y., Berthier, S., Charnley, B., & Wells, J. (2012). Application of an Industrial Sensor Coating System on a Rolls-Royce Jet Engine for Temperature Detection. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 135(1), 012101.
doi:10.1115/1.4007370
- Fernández-Carrasquilla, A. A. J. (2008). Análisis de la absorción de hidrógeno y de su influencia en el comportamiento mecánico de cinco aleaciones férreas behaviour. *Revista de Metalurgia*, 44(2), 113–128.
- Fernández-Pariente, I., & Belzunce-Varela, F. J. (2006). Influencia de diversos tratamientos térmicos en la microestructura de una fundición blanca con alto contenido en cromo. *Revista de Metalurgia*, 42(4), 279–286.
- Fukumoto, M. (2008). The current status of thermal spraying in Asia. *Journal of Thermal Spray Technology*, 17(1), 5–13.
- Fukumoto, M., Suzuki, T., Hara, M., & Narita, T. (2009). Effect of the electrodeposition temperature on the cyclic-oxidation resistance of Ni aluminide containing Zr formed by molten-salt electrodeposition. *Materials Transactions*, 50(2), 335–340.
- General Electrics. (2013). *The Power Is Yours*, 200.
- Gil, A., Shemet, V., Vassen, R., Subanovic, M., Toscano, J., Naumenko, D., ... Quadakkers, W. J. (2006). Effect of surface condition on the oxidation behaviour of MCrAlY coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(7), 3824–3828.
- Gleeson, B. (2006). Thermal barrier coatings for aeroengine applications. *Journal of Propulsion and Power*, 22(2), 375–383.
- Goldbaum, D., Poirier, D., Irissou, E., Legoux, J.-G., & Moreau, C. (2015). Review on Cold Spray Process and Technology US Patents. In *Modern Cold Spray* (pp. 403–429). Springer.
- Goward, G. W., & Cannon, L. W. (1988). Pack cementation coatings for superalloys: a review of history, theory, and practice. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 110(1), 150–154.
- Grabke, H. J. (1999). Oxidation of NiAl and FeAl. *Intermetallics*, 7(10), 1153–1158

- Habib, K. A., Damra, M. S., Carpio, J. J., Cervera, I., & Saura, J. J. (2012). Oxidation Behaviour of a NiCrAlY Coating Deposited on AISI 304 and AISI 316 Stainless Steels by Flame Thermal Spraying Technique (Oxyfuel OF). 8th High Temperature International Conference on Corrosion and Protection of Materials (HTCPM8), Les Embiez-France, (December), 1–2. doi:10.13140/2.1.3086.6563
- Habib, K. a., Damra, M. S., Carpio, J. J., Cervera, I., & Saura, J. J. (2014). Performance of NiCrAlY Coatings Deposited by Oxyfuel Thermal Spraying in High Temperature Chlorine Environment. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23(10), 3511–3522. doi:10.1007/s11665-014-1160-z
- Habib, K. A., Damra, M. S., Saura, J. J., Cervera, I., & Bellés, J. (2011). Breakdown and Evolution of the Protective Oxide Scales of AISI 304 and AISI 316 Stainless Steels under High-Temperature Oxidation. *International Journal of Corrosion*, 2011, 1–10. doi:10.1155/2011/824676
- Habib, K. A., Saura, J. J., Ferrer, C., Damra, M. S., & Cervera, I. (2011). Oxidation behaviour at 1123 K of AISI 304-Ni/Al-Al₂O₃/TiO₂ multilayer system deposited by flame spray. *Revista de Metalurgia*, 47(2), 126–137. doi:10.3989/revmetalmadrid.1003
- Habib, K. A., Saura, J. J., Ferrer, C., Damra, M. S., Giménez, E., & Cabedo, L. (2006). Comparison of flame sprayed Al₂O₃/TiO₂ coatings: Their microstructure, mechanical properties and tribology behavior. *Surface and Coatings Technology*, 201(3-4), 1436–1443. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.02.011
- Hanneforth, P. (2006). The global thermal spray industry-100 years of success: So what's next? *Advanced Materials & Processes*, 164(5), 14–16.
- Hannis, J., McColvin, G., Small, C. ., & Wells, J. (2007). Materials R & D Priorities For Gas Turbine Draft for Comment. *Mat UK Energy Materials Review*, (July).
- Hardwicke, C. U., & Lau, Y. C. (2013). Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: A review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 22(5), 564–576. doi:10.1007/s11666-013-9904-0
- Hatano, Y., Sugisaki, M., Kitano, K., & Hayashi, M. (2000). Role of intermetallic precipitates in hydrogen transport through oxide films on zircaloy. In *Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium*. ASTM International.
- Heuer, A. H., & Rühle, M. (1984). *Advances in Ceramics*, Vol. 12. Science and Technology of Zirconia II The American Ceramic Society, 1.
- Heuer, A. H., Hovis, D. B., Smialek, J. L., & Gleeson, B. (2011). Alumina scale formation: A new perspective. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(s1).
- Hillner, E. (1977). Corrosion of zirconium-base alloys—an overview. *Zirconium in the Nuclear Industry*, ASTM STP, 633, 211–235.
- Hine, N., Frensch, K., Foulkes, M., Finnis, M., & Heuer, A. (2010). Point defects and diffusion in Al₂O₃. In *APS Meeting Abstracts* (Vol. 1, p. 24005).
- Iberdrola, (2015). Central ciclo combinado de Castellón.

- Jena, A. K., & Chaturvedi, M. C. (1984). The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys. *Journal of Materials Science*, 19(10), 3121–3139.
- Jeurgens, L. P. H., Sloof, W. G., Tichelaar, F. D., & Mittemeijer, E. J. (2002). Growth kinetics and mechanisms of aluminum-oxide films formed by thermal oxidation of aluminum. *Journal of Applied Physics*, 92(3), 1649–1656.
- Jones, R. L., & Stern, K. H. (1996). *Metallurgical and ceramic protective coatings*. Chapman and Hall, London, 194–235.
- Kalinchak, V. V., Orlovskaya, S. G., & Gryzunova, T. V. (2003). Stable and critical modes of high-temperature oxidation of a tungsten conductor in air. *High Temperature*, 41(3), 408–411.
- Khanna, A. S. (2002). *Introduction to High Temperature Oxidation and Corrosion*. (ASM international, Ed.).
- Kircher, T. A., & Courtright, E. L. (1992). Engineering limitations of MoSi₂ coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 155(1), 67–74.
- Knight, R., & Smith, R. W. (1998). *Thermal Spray Forming of Materials*. Powder Metal Technologies and Applications, 7, 408–419.
- Knuuttila, J., Ahmaniemi, S., & Mäntylä, T. (1999). Wet abrasion and slurry erosion resistance of thermally sprayed oxide coatings. *Wear*, 232(2), 207–212.
- Kofstad, P. (1988). *High temperature corrosion*. Elsevier Applied Science Publishers, Crown House, Linton Road, Barking, Essex IG 11 8 JU, UK, 1988.
- Kunioshi, C. T., Correa, O. V., & Ramanathan, L. V. (2006). High temperature oxidation and erosion--oxidation behaviour of HVOF sprayed Ni--20Cr, WC--20Cr--7Ni and Cr₃C₂--Ni--20Cr coatings. *Surface Engineering*, 22(2), 121–127.
- Lai, G. Y. (1990). *High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys*. (ASM International, Ed.). Materials Park.
- Lai, G. Y. (2007). High-temperature corrosion and materials applications, 461. doi:10.1361/hcma2007p097
- Lavendel, H. W., & Elliot, A. G. (1965). INVESTIGATION OF MODIFIED SILICIDE COATINGS FOR REFRACTORY METAL ALLOYS WITH IMPROVED LOW-PRESSURE OXIDATION BEHAVIOR. DTIC Document.
- Lee, K. N. (2006). Protective coatings for gas turbines. *The Gas Turbine Handbook*, 419–437.
- Levi, C. G. (2004). Emerging materials and processes for thermal barrier systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8(1), 77–91.
- Levin, I., Bendersky, L. A., Brandon, D. G., & Rühle, M. (1997). Cubic to monoclinic phase transformations in alumina. *Acta Materialia*, 45(9), 3659–3669. Retrieved from <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031233880&partnerID=tZotx3y1>

- Li, L., Hitchman, N., & Knapp, J. (2010). Failure of thermal barrier coatings subjected to CMAS attack. *Journal of Thermal Spray Technology*, 19(1-2), 148–155.
- Liu, P., & Skogsmo, J. (1991). Space-group determination and structure model for κ -Al₂O₃ by convergent-beam electron diffraction (CBED). *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 47(4), 425–433.
- Liu, R., Wu, X. J., Kapoor, S., Yao, M. X., & Collier, R. (2015). Effects of temperature on the hardness and wear resistance of high-tungsten Stellite alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46(2), 587–599.
- Lloyd Cooke, P., & Paul Lowden, P. (2005). Taking the mystery out of GT hot-section coatings. *COMBINED CYCLE Journal's Outage Handbook*.
- López, F. J., & Alvarez, R. C. (1999). Development of Sintered MCrAlY Alloys for Aeronautical Applications.
- López, F. J., & Alvarez, R. C. (2012). Development of Sintered MCrAlY Alloys for Aeronautical Applications. INTECH Open Access Publisher.
- Matthews, S., Hyland, M., & James, B. (2003). Microhardness variation in relation to carbide development in heat treated Cr 3 C 2–NiCr thermal spray coatings. *Acta Materialia*, 51(14), 4267–4277.
- Mauer, G., Vaßen, R., & Stöver, D. (2007). Controlling the oxygen contents in vacuum plasma sprayed metal alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201(8), 4796–4799.
- McGraw, J., Van Deventer, G., Anton, R., & Burns, A. (2006). Advancements in Gas Turbine Vane Repair. ASME 2006 Power Conference, 2006, 385–389. doi:10.1115/POWER2006-88233
- Meetham, G. W., & de Voorde, M. H. (2012). Materials for high temperature engineering applications. Springer Science & Business Media.
- Meier, G. H., & Pettit, F. S. (1989). High-temperature corrosion of alumina-forming coatings for superalloys. *Surface and Coatings Technology*, 39, 1–17.
- Meier, G. H., & Thompson, A. W. (1991). Environmental Effects in Niobium Base Alloys and Other Selected Intermetallic Compounds. DTIC Document.
- Metco, S. (2012). An Introduction to Thermal Spray, (5), 1–24.
- Miller, R. A. (1997). Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions. *Journal of Thermal Spray Technology*, 6(1), 35–42.
- Mobil Exxon. (2012). The 2013 outlook for energy: a view to 2040.
- Mohsenifar, A., Aboutalebi, M. R., & Seyedein, S. H. (2015). EFFECT OF HIGH TEMPERATURE OXIDATION ON THE CORROSION BEHAVIOR OF ALUMINIZED LOW CARBON STEEL IN MOLTEN ALUMINUM. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 12(3).

- Monceau, D., & Pieraggi, B. (1998). Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves. *Oxidation of Metals*, 50(5/6), 477–493. doi:10.1023/A:1018860909826
- Moskowitz, L., & Trelewicz, K. (1997). HVOF coatings for heavy-wear, high-impact applications. *Journal of Thermal Spray Technology*, 6(3), 294–299.
- Mrowec, S., & Przybylski, K. (1977). Self-diffusion and defect structure in cobaltous oxide. *Oxidation of Metals*, 11(6), 383–403.
- Muñoz-Arroyo, R., Clemens, D., Tietz, F., Anton, R., Quadakkers, J., & Singheiser, L. (2001). Influence of Composition and Phase Distribution on the Oxidation Behaviour of NiCoCrAlY Alloys. In *Materials science forum* (Vol. 369, pp. 165–172). Trans Tech Publ.
- Nagai, H., & Okabayashi, M. (1981). High-Temperature Oxidation of Ni–20Cr Alloys with Dispersion of Various Reactive Metal Oxides. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 22(2), 101–108.
- Naraparaju, R., Schulz, U., & Büttner, C. C. (2015). High Temperature Oxidation Stability of Aerodynamically Optimised Riblets for Blades of Aero-engine Applications. *Oxidation of Metals*, 83(1-2), 133–150. doi:10.1007/s11085-014-9512-5
- Nicholls, J. R. (2000). Designing oxidation-resistant coatings. *JoM*, 52(1), 28–35.
- Nishino, Y., Krauss, A. R., Lin, Y., & Gruen, D. M. (1996). Initial oxidation of zirconium and Zircaloy-2 with oxygen and water vapor at room temperature. *Journal of Nuclear Materials*, 228(3), 346–353.
- Oerlikon Metco. (2014). *Thermal Spray Equipment Guide*, (october).
- Okamoto, H., & Massalski, T. B. (1994). Binary alloy phase diagrams requiring further studies. *Journal of Phase Equilibria*, 15(5), 500–521.
- Oksa, M. (2015). Nickel and iron based HVOF thermal spray coatings for high temperature corrosion protection in biomass fired power plant boilers.
- Oksa, M., Auerkari, P., Salonen, J., & Varis, T. (2014). Nickel-based HVOF coatings promoting high temperature corrosion resistance of biomass-fired power plant boilers. *Fuel Processing Technology*, 125, 236–245.
- Oskarsson, M. (2000). Study on the Mechanisms for Corrosion and Hydriding of Zircaloy.
- Osorio, J. D., Toro, A., & Hernández-ortiz, J. P. (2012). Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Applications : Failure Mechanisms and Key Microstructural Features
Recubrimientos De Barrera Térmica Para Aplicación En Turbinas a Gas : Mecanismos De Falla Y Principales Características Microestructurales. *Dyna*, 176, 149–158.
- Palaniswamy, E., & Manoharan, N. (2008). Ceramic Coated Combustion Chamber for Improving IC Engine Performance. *International Journal on Design and Manufacturing Technologies*, 2(1).

- Pareek, V. K., Ozekcin, A., Mumford, J. D., & Ramanarayanan T. A. (1997). Transport of Sulfur through preformed spinel films on low-alloy Fe-Cr Steels . *Journal of Materials Science Letters* , 16(2), 128 – 130.
- Park, D. J., Kim, H. G., Park, J. Y., Jung, Y. II, Park, J. H., & Koo, Y. H. (2015). A study of the oxidation of FeCrAl alloy in pressurized water and high-temperature steam environment. *Corrosion Science*, 94, 459–465.
- Park, S.-J., Seo, S.-M., Yoo, Y.-S., Jeong, H.-W., & Jang, H. (2015). Effects of Al and Ta on the high temperature oxidation of Ni-based superalloys. *Corrosion Science*, 90, 305–312.
- Partes, K., Giolli, C., Borgioli, F., Bardi, U., Seefeld, T., & Vollertsen, F. (2008). High temperature behaviour of NiCrAlY coatings made by laser cladding. *Surface and Coatings Technology*, 202(10), 2208–2213.
- Pasandideh-Fard, M., Pershin, V., Chandra, S., & Mostaghimi, J. (2002). Splat Shapes in a Thermal Spray Coating Process: Simulations and Experiments. *Journal of Thermal Spray Technology*, 11(2), 206–217. doi:10.1361/105996302770348862
- Pawlowski, L. (2008). *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd. doi:10.1002/9780470754085
- Peraldi, R., Monceau, D., & Pieraggi, B. (2002). Correlations between growth kinetics and microstructure for scales formed by high-temperature oxidation of pure nickel. II. Growth kinetics. *Oxidation of Metals*, 58(3-4), 275–295.
- Pereira Falcon, J. C. (2015). Desarrollo y caracterización de recubrimientos MCrAlY obtenidos mediante técnicas láser para aplicaciones de barrera térmica en aceros inoxidables.
- Phillips, W. M. (1976, November). High temperature oxidation resistant cermet compositions. Google Patents.
- Piedra González, E. M. (2008). Estudio y desarrollo de recubrimientos proyectados térmicamente. Aplicación como elementos protectores de la oxidación. La corrosión en caliente y como barreras térmicas en materiales operando en ciclo combinado.
- Pilling, N. B., & Bedworth, R. E. (1923). No Title. *Inst. Met.*, 29, 529.
- Pint, B. A., Distefano, J. R., & Wright, I. G. (2006). Oxidation resistance: One barrier to moving beyond Ni-base superalloys. *Materials Science and Engineering: A*, 415(1), 255–263.
- Pint, B. A., Unocic, K. A., & Terrani, K. A. (2015). Effect of steam on high temperature oxidation behaviour of alumina-forming alloys. *Materials at High Temperatures*, 32(1-2), 28–35.
- Praxair. (2014). Powder Solutions.
- R.C. Tucker, J. (1994). *ASM handbook: Surface engineering (Vol. 5)*. ASM International.
- Ramanarayanan, T. A., Raghavan, M., & Petkovic-Luton, R. (1984). Metallic yttrium additions to high temperature alloys: Influence on Al₂O₃ scale properties. *Oxidation of Metals*, 22(3-4), 83–100.

- Rapp, B. (2006). Coatings improve efficiency: The hotter the gas, the greater the turbine efficiency. But high temperatures require a thermal barrier coating to shield metal parts. *Materials Today*, 9(7), 6.
- Reed, R. C. (2006). *The superalloys: fundamentals and applications*. Cambridge university press.
- Ruano, O. A., Wadsworth, J., & Sherby, O. D. (2003). Deformation of fine-grained alumina by grain boundary sliding accommodated by slip. *Acta Materialia*, 51(12), 3617–3634. doi:10.1016/S1359-6454(03)00180-0
- Sabol, G. P., McDonald, S. G., & Airey, G. P. (1974). Microstructure of the oxide films formed on zirconium-based alloys. *ASTM STP*, 551, 435–448.
- Salimijazi, H. R., Pershin, L., Coyle, T. W., Mostaghimi, J., Chandra, S., Lau, Y. C., ... Moran, E. (2007). Measuring substrate temperature variation during application of plasma-sprayed zirconia coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 16(4), 580–587.
- Sangan, C. M., Pountney, O. J., Scobie, J. A., Wilson, M., Owen, J. M., & Lock, G. D. (2013). Experimental Measurements of Ingestion Through Turbine Rim Seals—Part III: Single and Double Seals. *Journal of Turbomachinery*, 135(5), 51011.
- Saura, J. J., Habib, K. A., Ferrer, C., Damra, M. S., Cervera, I., Giménez, E., & Cabedo, L. (2008). Propiedades mecánicas y tribológicas de recubrimientos alumina/titania proyectados por oxifuel (spray llama). *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio*, 47(1), 7–12.
- Schilke, P. W., Foster, A. D., & Pepe, J. J. (1991). *Advanced gas turbine materials and coatings*. General Electric Company.
- Schuschny, A., & Soto, H. (2009). *Guía metodológica: Diseño de indicadores compuestos de desarrollo sostenible*.
- Schütze, M. (1997). *Protective oxide scales and their breakdown*. Wiley.
- Sedriks, A. J. (1996). *Corrosion of stainless steel*, 2.
- Serghini, S., & Dallaire, S. (2000). Cyclic and Isothermal Oxidation at 1200°C of HVOF NiCrAlY Sprayed Coatings. In *Proceedings of the International Thermal Spray Conference* (pp. 1005–1009).
- Sharif Damra, M. (2009). High temperature corrosion of stainless steels and NiCrAlY superalloy coatings deposited by Oxyfuel thermal spraying technique = Corrosión a alta temperatura de aceros inoxidables y recubrimientos de la superaleación NiCrAlY depositados por proyección tér. Universitat Jaume I, Departament d'Enginyeria de Sistemes Industrials i Disseny.
- Shuaib, M., Seevers, D., Zhang, X., Badurdeen, F., Rouch, K. E., & Jawahir, I. S. (2014). Product sustainability index (ProdSI): A metrics-based framework to evaluate the total life cycle sustainability of manufactured products shuaib et al. prodsi framework to evaluate product sustainability. *Journal of Industrial Ecology*, 18(4), 491–507. doi:10.1111/jiec.12179

- Sims, C. T. (1984). A History of Superalloy Metallurgy for Superalloy Metallurgists. *Superalloys* 1984, 399–419. doi:10.7449/1984/Superalloys_1984_399_419
- Sims, C. T., Stoloff, N. S., & Hagel, W. C. (1987). *superalloys* II.
- Sloof, W. G., & Nijdam, T. J. (2009). On the high-temperature oxidation of MCrAlY coatings. *International Journal of Materials Research*, 100(10), 1318–1330.
- Smeggil, J. G. (1987). Some comments on the role of yttrium in protective oxide scale adherence. *Materials Science and Engineering*, 87, 261–265.
- Smith, J. S., & Boone, D. H. (1990). Platinum Modified Aluminides-Present Status. In *ASME 1990 International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition* (pp. V005T12A010–V005T12A010). American Society of Mechanical Engineers.
- Smith, W. F., & Hashemi, J. (2011). *Foundations of materials science and engineering*. McGraw-Hill.
- Smolik, G. R., Petti, D. A., & Schuetz, S. T. (2000). Oxidation and volatilization of TZM alloy in air. *Journal of Nuclear Materials*, 283, 1458–1462.
- Szkliniarz, A., Moskal, G., Szkliniarz, W., & Swadźba, R. (2015). Improvement of oxidation resistance of Ti–47Al–2W–0.5 Si alloy modified by aluminizing method. *Surface and Coatings Technology*, 277, 270–277.
- Tabares, J. M. (2012). Una visión general de los cerámicos de circonita–estructura, propiedades y aplicaciones. *Revista Colombiana de Materiales*, 1–18. Retrieved from <http://aprendeenlinea.udea.edu.co/revistas/index.php/materiales/article/view/11289>
- Tammann, T. G., & Anorg, Z. (1920). No Title. *Chem.*, 111, 78.
- Taylor, T. A., Tucker, R. C., & Bettridge, D. F. (1998). Coating composition having good corrosion and oxidation resistance. Google Patents. Retrieved from <http://www.google.com/patents/CA2135233C?cl=en>
- Thornton, S., & Rex, A. (2012). *Modern physics for scientists and engineers*. Cengage Learning.
- Thorpe, M. L. (1993). Thermal spray: Industry in transition. *Advanced Materials and Processes*; (United States), 143(5).
- Tolpygo, V. K., Clarke, D. R., & Murphy, K. S. (2001). Oxidation-induced failure of EB-PVD thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 146-147, 124–131. doi:10.1016/S0257-8972(01)01482-7
- Tortosa, J.; Palmero, E. M., Dolores, M., Rubia, L., Sánchez, A., & Sánchez, A. (2011). Influencia del grado de deformación en frío en el tamaño de grano y en la resistencia a la corrosión del acero F-1110 Javier Tortosa, Ester M^a Palmero, M^a Dolores La Rubia*, Alfredo Sánchez, Antonio Sánchez, 1, 1–9.
- Trindade, V. B., Krupp, U., & Christ, H.-J. (2008). Computer-based simulation of high-temperature corrosion phenomena. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19(1), 157–161.

- United Nations. (2016). United Nations Medium Terms Strategy 2018-2021.
- Vander Voort, G. F., Lampman, S. R., Sanders, B. R., Anton, G. J., Polakowski, C., Kinson, J., ... Scott Jr, W. W. (2004). ASM handbook. Metallography and Microstructures, 9, 40002–44073.
- Velho, L. R., & Bartlett, R. W. (1972). Diffusivity and solubility of oxygen in platinum and Pt-Ni alloys. *Metallurgical Transactions*, 3(1), 65–72.
- Villa, M., Dosta, S., Fernández, J., & Guilemany, J. M. (2012). La proyección fría (CGs): Una alternativa a las tecnologías convencionales de deposición. *Revista de Metalurgia*, 48(3), 175–191. doi:10.3989/revmetalm.1111
- Wagner, C. (1933). Contribution to the Theory of Formation of Oxidation Films. *Z. Physik. Chem. B*, 21, 25.
- Wagner, C. (1959). *Z. für Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, 63, 772–782.
- Walser, B. (2004). The importance of thermal spray for current and future applications in key industries. *Spraytime*, 10(4), 1–7.
- Wang, Y.-Y., Li, C.-J., & Ohmori, a. (2006). Examination of factors influencing the bond strength of high velocity oxy-fuel sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*, 200(9), 2923–2928. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.11.040
- Warnes, B. M. (2003). Improved aluminide/MCrAlX coating systems for super alloys using CVD low activity aluminizing. *Surface and Coatings Technology*, 163, 106–111.
- Weast, R. C. (1987). CRC handbook of chemistry and physics. SI.
- Wefers, K., & Misra, C. (1987). Oxides and hydroxides of aluminium: Alcoa Tech. Pap. 19Aluminum Company of America, Pittsburgh, PA.
- Wood, G. C., & Scott, F. H. (1986). Oxidation of alloys. *Mater. Sci. Technol.*, 3(7), 519–530.
- Wood, G. C., Wright, I. G., Hodgkiess, T., & Whittle, D. P. (1970). A Comparison of the Oxidation of Fe&&bond; Cr, Ni□ Cr and Co□ Cr alloys in oxygen and water vapour. *Materials and Corrosion*, 21(11), 900–910.
- Wright, P. K., & Evans, A. G. (1999). Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4(3), 255–265.
- Wu, Y. N., Qin, M., Feng, Z. C., Liang, Y., Sun, C., & Wang, F. H. (2003). Improved oxidation resistance of NiCrAlY coatings. *Materials Letters*, 57(16-17), 2404–2408. doi:10.1016/S0167-577X(02)01244-2
- Xu, C. ., Ma, X. ., Shi, S. ., & Woo, C. . (2004). Oxidation behavior of TiNi shape memory alloy at 450–750°C. *Materials Science and Engineering: A*, 371(1-2), 45–50. doi:10.1016/S0921-5093(03)00287-9
- Young, E. W. A., & De Wit, J. H. W. (1986). An¹⁸O tracer study on the growth mechanism of alumina scales on NiAl and NiAlY alloys. *Oxidation of Metals*, 26(5-6), 351–361.

- Yuan, K. (2014). Oxidation and Corrosion of New MCrAlX Coatings - Modelling and Experiments.
- Zhou, Y. (1986). Advances in Thermal Spraying: Proceedings of the Eleventh International Thermal Spraying Conference.
- Zhu, D. M., & Miller, R. A. (2008). Advanced Low Conductivity Thermal Barrier Coatings: Performance and Future Directions. In Proceedings of the 35th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF). April.
- Zhu, G., Wang, X., Lu, Q., Wu, G., & Feng, P. (2015). High-temperature crack-healing behaviour and strength recovery of (MoNb) Si 2. Applied Surface Science, 343, 41–48.

Desarrollo y optimización de recubrimientos de aleación MCrAlY con dispersión de cargas cerámicas obtenidos por proyección térmica sostenible para aplicaciones de resistencia a oxidación a altas temperaturas.

ÍNDICE DE FIGURAS



Índice de Figuras

Capítulo 1

Figura 1.1.	Los principales procesos de deposición de recubrimientos, fuente: (Agüero, 2007).	1
Figura 1.2.	Propiedades estudiadas en la Ingeniería de Superficies, fuente: (Agüero, 2007).	3
Figura 1.3.	Factores que determinan la introducción de nuevos productos y tecnologías en el mercado, fuente: (Agüero, 2007).	4
Figura 1.4.	El mercado de la proyección térmica: (a) desglose por sector, (b) desglose por la oferta/tipo de servicio, fuente:(Dorfman & Sharma, 2013).	4
Figura 1.5.	El mercado de la proyección térmica: desglose por regiones, fuente: (Dorfman & Sharma, 2013).	5
Figura 1.6.	Factores que determinan la introducción de nuevos productos y tecnologías en el mercado, fuente:(Dorfman & Sharma, 2013).	6
Figura 1.7.	Objetivos de la Agenda 2030 que ha adoptado la Asamblea General de la ONU para el Desarrollo Sostenible.	8

Capítulo 2

Figura 2.1.	Diagrama de Ellingham/Richardson, fuente: (Khanna, 2002).	13
Figura 2.2.	Oxidación de metal de alta temperatura: (a) adsorción de O ₂ , (b) disolución de O ₂ , (c) formación de óxido, (d) crecimiento capa de óxido, (e) capa de óxido gruesa, fuente: (Kofstad, 1988).	14
Figura 2.3.	Mecanismo de oxidación, fuente: elaboración propia.	15
Figura 2.4.	Mecanismos de oxidación a alta temperatura: (a) movilidad de cationes y (b) movilidad de aniones, fuente: (Birks, Meier, & Pettit, 2006).	15
Figura 2.5.	Diagrama de formación capas según el modelo de Wagner, fuente: (Birks et al., 2006).	16
Figura 2.6.	Representación de leyes de velocidad de oxidación empíricas, fuente: (W. F. Smith & Hashemi, 2011).	17
Figura 2.7.	Cinética de oxidación logarítmica y logarítmica inversa, fuente: (Khanna, 2002).	18
Figura 2.8.	Cinética de oxidación parabólica, fuente:(Khanna, 2002).	19

Figura 2.9.	Mecanismo de formación de la zona porosa resultante entre el metal y la capa compacta de óxido de metal, fuente: (Birks et al., 2006).	20
Figura 2.10.	Mecanismo de oxidación de hierro formando una zona de capas de FeO, Fe ₃ O ₄ y Fe ₂ O ₃ a temperatura superior de 570 °C, fuente: (Birks et al., 2006).	21
Figura 2.11.	Diagrama hierro-oxígeno, fuente: (Birks et al., 2006).	22
Figura 2.12.	Típica estructura de NiO semiconductor de tipo-p con las vacantes de cationes y agujeros positivos, fuente:(Birks et al., 2006).	23
Figura 2.13.	Curvas de ganancia en masa frente a la raíz cuadrada del tiempo durante la oxidación del níquel puro, fuente: (Peraldi et al., 2002).	23
Figura 2.14.	Esquema de volatilización de óxido de Cr, fuente: (Birks et al., 2006).	24
Figura 2.15.	Transiciones de la capa de alúmina en el metal de aluminio y los rangos de temperatura en que se producen, superpuestas sobre una típica gráfica TGA, fuente: (Coker, 2013).	25
Figura 2.16.	Imágenes MEB de secciones transversales de muestras de aluminio después de la oxidación en aire según la temperatura indicada (en °C), fuente: (Coker, 2013).	26
Figura 2.17.	Constante de velocidad parabólica para la oxidación de cobalto a CoO en varias presiones de oxígeno y temperaturas parciales, determinadas por Mrowec y Przybylski, fuente: (Mrowec & Przybylski, 1977).	27
Figura 2.18.	Capas de CoO y Co ₃ O ₄ formadas sobre el cobalto después de 10 h en oxígeno a 750 °C, fuente: (Birks et al., 2006).	27
Figura 2.19.	Estructura hexagonal del Zr, fuente:(Oskarsson, 2000).	28
Figura 2.20.	Diagrama de fase Zr-O, fuente: (Okamoto & Massalski, 1994).	28
Figura 2.21.	Los tres modificaciones cristalográficas de ZrO ₂ a presión normal, fuente: [(Sharif Damra, 2009), (Heuer & Rühle, 1984)].	29
Figura 2.22.	Gráfica sobre la tasa de crecimiento del ZrO ₂ , fuente: (Hillner, 1977).	29
Figura 2.23.	(a) Sólo se oxida el elemento con menor porcentaje B, formando un óxido BO interno en la matriz de A; (b) sólo se oxida el elemento con menor porcentaje B, formando un óxido BO externo sobre la aleación AB, empobrecida de B; (c) sólo se oxida el elemento con mayor porcentaje B, formando un óxido BO con partículas de A en su matriz; (d) sólo se oxida el elemento con mayor porcentaje B, formando un óxido (A,B) externo sobre la aleación AB, empobrecida de B; (e) A y B se oxidan formando (A, B)O; (f) A y B se oxidan formando ABO ₂ disperso en la matriz AO; (g) A y el componente con menor porcentaje B se oxidan formando óxidos insolubles; (h) A y el componente con mayor porcentaje B se oxidan formando óxidos insolubles con AO en la matriz BO, fuente: (Wood & Scott, 1986).	31
Figura 2.24.	Zona de oxidación interna de Al ₂ O ₃ formada en una aleación IN625 cuando fue sometida a oxidación a una temperatura de 1000°C, fuente: (Trindade et al., 2008).	32
Figura 2.25.	Diagrama esquemático de la morfología de oxidación de una aleación Ni-Cr, fuente:(Birks et al., 2006).	33
Figura 2.26.	Diagrama de fases Fe-Cr-O en 1200 °C, fuente:(Birks et al., 2006).	34
Figura 2.27.	Diagramas esquemáticos de las morfologías de las capas formadas en (a) Fe-5%Cr, (b) Fe-10%Cr y (c) Fe-15%Cr, fuente:(Birks et al., 2006).	34

Figura 2.28.	Gráfica representativa de la tasa de oxidación y las capas de óxidos formadas, en muestras de acero al carbono variando el porcentaje en peso de cromo (basadas en estudios a 1000 °C, a 0,13 atm de presión de oxígeno), fuente: (Lai, 2007).	35
Figura 2.29.	Esquema de la difusión de aniones de O y cationes de Al a través de la superficie de la capa de Al ₂ O ₃ en aleaciones MCrAlY a alta temperatura, adaptado de la fuente: (Bruce A Pint et al., 2006).	36
Figura 2.30.	Diagrama esquemático de la morfología de las capas formadas en las aleaciones de Ni-Cr-Al, Co-Cr-Al, Fe-Cr-Al, fuente: (Wood & Scott, 1986).	37
Figura 2.31.	Efecto de la temperatura sobre la resistencia a la tracción última de varios metales y aleaciones, fuente:(Davis, 1997).	38
Figura 2.32.	Diagrama del límite elástico de varios materiales en función de la temperatura, fuente: (Davis, 1997).	39
Figura 2.33.	Tensión necesaria para producir la rotura a las 100 h en diversas aleaciones, fuente: (Davis, 1997).	39
Figura 2.34.	Temperaturas de servicio máximas sobre la resistecia a la fluencia de varios materiales, fuente: (Davis, 1997).	40
Figura 2.35.	Comportamiento a oxidación de muestras de acero al carbono a 430, 540, 650 y 760 °C, fuente: (Lai, 2007).	41
Figura 2.36.	Relación entre oxidación/tensión de rotura relativa en distintas aleaciones, fuente: (Davis, 1997).	44
Figura 2.37.	Relación entre la resistencia a la temperatura máxima de servicio y el año aproximado de introducción del material, fuente: (Davis, 1997).	44
Figura 2.38.	Resistencia específica para diversas aleaciones de base titanio y de base níquel, fuente: (Davis, 1997).	45
Figura 2.39.	Relación entre resistencia y coste relativo para diversos materiales, fuente: (Davis, 1997).	49
Figura 2.40.	Imagen MEB de la morfología de la superficie de aleación FeCrAl sometida a corrosión a 360 °C en autoclave estático con agua durante 240 días, fuente: (D. J. Park et al., 2015).	50
Figura 2.41.	Imágenes de la capa de óxidos formados sobre la aleación 720 después de 24 horas a 1 200 °C en (a) aire seco y (b) Ar-50% H ₂ O con EDS de (a) en (c) y el recuadro de (b) en (d), fuente: (B A Pint et al., 2015).	51
Figura 2.42.	Diagrama de resistencia a la oxidación y a la corrosión de diversos tipos de recubrimientos, fuente: (Lloyd Cooke & Paul Lowden, 2005).	52
Figura 2.43.	Procesos de aplicación de recubrimientos resistentes a alta temperatura, fuente: (Rapp, 2006).	54
Figura 2.44.	Sistema difusión aluminio mediante cementación en pack, fuente: (Birks et al., 2006).	55
Figura 2.45.	Micrografías transversales de muestra (a) con "alta actividad" del recubrimiento de aluminio (después del recocido) y muestra (b) con una "baja actividad" recubrimiento de aluminio sobre una aleación base níquel, fuente: (J. S. Smith & Boone, 1990).	56
Figura 2.46.	Esquema de la sección transversal de un acero típico de una caldera con recubrimiento obtenido por difusión de cromo, fuente: (Birks et al., 2006).	56

Figura 2.47.	(a) Esquema de un dispositivo de PVD y (b) detalles de la relación entre las composiciones de la piscina de vapor para la deposición de un recubrimiento de Co-Cr-Al-Y, fuente: (Birks et al., 2006).	58
Figura 2.48.	Micrografía que muestra la sección transversal de un recubrimiento de NiCrAlY aplicado por PVD, fuente: (Birks et al., 2006).	58
Figura 2.49.	Comparativa entre diferentes procesos de recubrimiento, fuente: (Metco, 2012).	59
Figura 2.50.	Diagrama esquemático de un típico TBC, fuente: (Birks et al., 2006) & (Osorio, Toro, & Hernández-ortiz, 2012).	60
Figura 2.51.	Micrografías electrónicas de barrido que muestra secciones transversales de recubrimientos TBCs aplicados por (a) proyección térmica y por (b) EB-PVD con granos columnares, fuente: (Birks et al., 2006).	60
Figura 2.52.	Esquema del proceso de proyección térmica, fuente: (Davis & Associates, 2004).	61
Figura 2.53.	Evolución en el tiempo de los avances más significativos en proyección térmica, equipamiento, procesos y materiales, fuente: (Davis & Associates, 2004).	62
Figura 2.54.	Proceso de proyección térmica, fuente: (Sulzer Metco, Osaka Fuji Corporation Flame & Spray Technologies).	64
Figura 2.55.	Simulación de la formación de un splat de níquel fundido de 60 micras de diámetro a 1600 °C a una velocidad de 73 m/s sobre acero inoxidable, fuente: (Pasandideh-Fard, Pershin, Chandra, & Mostaghimi, 2002).	65
Figura 2.56.	Impacto de los splats sobre el sustrato durante la formación del recubrimiento, fuente: (Christopher C. Berndt, 2013).	65
Figura 2.57.	Micrografía MEB de recubrimiento por proyección térmica de tipo lamelar, fuente: elaboración propia.	66
Figura 2.58.	Tensiones inducidas en los recubrimientos proyectados térmicamente, fuente: (England, 2011).	67
Figura 2.59.	Diferentes técnicas de proyección térmica, fuente: (Christopher C. Berndt, 2013).	68
Figura 2.60.	Comparativa de diferentes técnicas de proyección, fuente: (Villa et al., 2012).	69
Figura 2.61.	Esquema del proceso de proyección térmica por plasma, fuente: (Abello Linde, 2012).	72
Figura 2.62.	Equipamiento de proyección térmica por plasma (a) de manejo automatizado y (b) totalmente automatizado, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).	73
Figura 2.63.	Recubrimiento con plasma de un rodillo de papel, fuente: (Abello Linde, 2012).	73
Figura 2.64.	Equipamiento de proyección térmica por plasma en vacío ChamPro-VPS System, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).	74
Figura 2.65.	Equipamiento de proyección térmica por plasma en vacío ChamPro-HC-LVPS System con cámaras de precalentamiento, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).	75
Figura 2.66.	Esquema proceso de proyección térmica por arco eléctrico, fuente: (Abello Linde, 2012).	75
Figura 2.67.	Equipamiento de proyección térmica por arco eléctrico (a) manual, (b) de manejo semi-automático y (c) totalmente automatizado, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).	76
Figura 2.68.	Esquema del proceso de proyección térmica con llama usando polvo, fuente: (Abello Linde, 2012).	77

Figura 2.69.	Equipamiento de proyección térmica por llama utilizando polvo (a) de manejo manual y (b) automatizado, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).	78
Figura 2.70.	Esquema del proceso de proyección térmica con llama usando hilo, fuente: (Abello Linde, 2012).	79
Figura 2.71.	Esquema del proceso de proyección térmica de alta velocidad (HVOF), fuente: (Abello Linde, 2012).	80
Figura 2.72.	Esquema de instalaciones básico, fuente: Sulzer-Metco.	80
Figura 2.73.	El equipo Multicoat de Sulzer Metco está compuesto por: 1) Mesa del operador; 2) Centro de control del proceso; 3) Pistola de proyección DJ2600; 4) Sistema de regulación de la pistola; 5) Alimentador de polvo; 6) Chiller y 7) Centro de control de los gases, fuente: (Sulzer-Metco).	81
Figura 2.74.	Imagen de la (a) cabina de proyección y del (b) robot, fuente: (Gutmar S.A).	81
Figura 2.75.	Esquema del proceso proyección térmica por detonación, fuente: (Abello Linde, 2012).	82
Figura 2.76.	Esquema del sistema proyección fría, fuente: (Villa et al., 2012), (Abello Linde, 2012).	83
Figura 2.77.	Equipamiento de proyección fría, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).	84
Figura 2.78.	Desarrollos a lo largo del tiempo durante el crecimiento de la industria de la proyección térmica, fuente: (C.C. Berndt, State University of New York at Stony Brook).	86
Figura 2.79.	Una ilustración esquemática del circuito de reacción de oxidación activa causada por el cloro. Las reacciones son similares para NaCl, fuente: (Oksa, 2015).	91
Figura 2.80.	(a) Caldera de biomasa donde se indica la zona de corrosión, (b) composición del acero al carbono (tipo St35.8) de la tubería y detalle del fallo que causó una fuga en una caldera de biomasa, fuente: (Oksa, 2015).	92
Figura 2.81.	Imágenes MEB de las secciones transversales de recubrimiento antes (a) NiCr16Mo, (b) NiCr16Mo, y (c) NiCr16Mo, y después de la exposición de dos años: (d) NiCr16Mo, (e) NiCr16Mo, y (f) NiCr16Mo, fuente: (Oksa, 2015).	92
Figura 2.82.	(a) Turbinas gas industriales (IGT) y (b) aeroespaciales, fuente: (Oerlikon Metco, 2014).	93
Figura 2.83.	Planta de ciclo combinado GE FlexEfficiency 50,(a) vista general e (b) interior, fuente: (General Electrics, 2013).	94
Figura 2.84.	Central de Ciclo Combinado de Castellón (a) esquema de funcionamiento y (b) vista exterior de sus instalaciones, fuente:(IBERDROLA, 2015).	95
Figura 2.85.	Identificación de mejoras a realizar en una turbina de gas para aumentar su eficiencia, fuente: (General Electrics, 2013).	96
Figura 2.86.	Secciones de una turbina de gas terrestre Siemens SGT-750 de alta eficiencia energética (40%), fuente: (Yuan, 2014).	96
Figura 2.87.	Partes de una turbina de gas tradicional con recubrimientos aplicados por proyección térmica para evitar la oxidación y la corrosión, fuente: (Hardwicke & Lau, 2013).	97
Figura 2.88.	Diagrama de fase Ni-Cr-Al a 1100 °C, fuente: (D. M. Zhu & Miller, 2008).	99

Figura 2.89.	(a) Ejemplo de una microestructura de un recubrimiento aplicado por proyección térmica para amortiguar las vibraciones, (b) relación entre la capacidad de amortiguación y el tipo de superficie, variando la temperatura y las características de la microestructura y (c) características de los materiales para evitar la abrasión aplicados por proyección, fuente: (Hardwicke & Lau, 2013).	100
Figura 2.90.	Detalle de una junta en una turbina de gas, fuente: (Sangan et al., 2013).	101
Figura 2.91.	Detalle reparación de un álabe en una turbina de gas, fuente: (McGraw et al., 2006).	101
Figura 2.92.	Aplicaciones de proyección térmica en las partes de una turbina de la industria aeronáutica, fuente: (Walser, 2004).	102
Figura 2.93.	(a) Imagen del microscopio electrónico de las escamas de los tiburones que les permiten nadar rápido, (b) esquema del proceso de formación de microsurcos antifricción (riblets) sobre sustrato y (c) aplicaciones potenciales, materiales y recubrimientos en forma de “Riblets” en diferentes áreas motor de avión, fuente: (Buttner et al., 2011).	103
Figura 2.94.	Estado de una de las turbinas de un avión CJ2, que estuvo volando entre nubes volcánicas, foto: (Rafa Alventosa).	104
Figura 2.95.	Modelo de la Triple cuenta de resultados para el desarrollo sostenible, (fuente: Graedel and Allenby, 2011).	106
Figura 2.96.	Objetivos de desarrollo sostenible establecidos por DESA/UN, fuente: (United Nations, 2016).	106
Figura 2.97.	Indicadores para el control del desarrollo sostenible establecidos por DESA/UN, fuente: (Schuschny & Soto, 2009).	107
Figura 2.98.	Propuesta de flujos de entradas y salidas para evaluar la sostenibilidad de un proceso de fabricación genérico (fuente: elaboración propia).	108

Capítulo 3

Figura 3.1.	Proceso experimental (fuente: elaboración propia).	114
Figura 3.2.	Proceso de atomización de metal: (1) calentador; (2) inducción bobinas de calefacción; (3) metal fundido; (4) embudo; (5) salida calibrada; (6) metal líquido; (7) boquilla; (8) gas atomizador o líquido; (9) partículas metálicas, fuente: (Pawlowski, 2008).	117
Figura 3.3.	Estructura cristalina alúmina, fuente: (Hine, Frensch, Foulkes, Finnis, & Heuer, 2010).	118
Figura 3.4.	Estructuras cristalinas de zirconia pura, fuente: (Tabares, 2012).	120
Figura 3.5.	Estructura de ZrO ₂ estabilizada con Y ₂ O ₃ , fuente: (University of Cambridge).	120
Figura 3.6.	Secador por pulverización: (1a) atomizador centrífugo; (1b) boquilla del atomizador; (2) Bomba, (3) filtro de limpieza de gas; (4) calentador de gas; (5), distribuidor del gas; (6) cámara de secado; (7) conducto; (8) separador de polvo; (9) extractor de aire; (10) salida del conducto de gas, fuente: (Pawlowski, 2008).	121
Figura 3.7.	Medidas muestras de acero F-1110 (cotas en mm), fuente: (Cervera González, 2011).	121
Figura 3.8.	Cabina de chorreado MEGA 4.	122

Figura 3.9.	Esquema de funcionamiento de la cabina de chorreado a succión con saco filtrante, fuente (AYMSA).....	123
Figura 3.10.	Esquema del proceso de funcionamiento de la boquilla de la chorreadora, fuente:(Vapormatt).	124
Figura 3.11.	Limpiadora por ultrasonidos Branson 2210.	124
Figura 3.12.	Funcionamiento de la limpiadora por ultrasonidos Branson 2210, fuente:(Bayer Corporation, 2000).	125
Figura 3.13.	Mezcladora rotatoria marca Turbula.	125
Figura 3.14.	Instalaciones para la proyección térmica de oxyfuel Universidad Jaume de Castellón. ...	126
Figura 3.15.	Proceso de proyección térmica.	127
Figura 3.16.	Distribución de linterior de la pistola de proyección térmica oxyfuel modelo Castodyn DS 8000, fuente: (Castolin Eutectic, S.A).	128
Figura 3.17.	Detalle del diseño del portamuestras utilizado en el proceso de proyección térmica, fuente (Damra, 2009).	129
Figura 3.18.	Desbastadoras Metaserv 2000 de granulometrías: P240, P400, P800 y P1200.	130
Figura 3.19.	Pulidoras Metaserv (a) pasta de diamante y (b) abrasivos compuestos de alúmina.	130
Figura 3.20.	Comparativa en la oxidación isotérmica del sistema con recubrimiento NiCrAlY, con y sin tratamiento térmico post-oxidación. $T^a=900^{\circ}\text{C}$ durante 100 horas, fuente: (Cervera González, 2011).	131
Figura 3.21.	Rampas calentamiento/enfriamiento para tratamiento térmico, fuente: (Cervera González, 2011).	131
Figura 3.22.	(a) Horno de mufla Thermolyne 48.000 (b) y detalle del interior con las muestras proyectadas térmicamente y pulidas.	132
Figura 3.23.	Laboratorio de análisis termogravimétrico.	133
Figura 3.24.	Termobalanza de la marca Setaram, modelo TGA 92.....	134
Figura 3.25.	Detalle de la termobalanza, en un extremo de la cual cuelga la muestra a ensayar.	135
Figura 3.26.	Esquema interno del funcionamiento de la termobalanza TGA 92.....	136
Figura 3.27.	Recirculador de Refrigeración de la marca Setaram, modelo FC1600T.	137
Figura 3.28.	Hipotética gráfica que representa la ganancia en masa respecto al tiempo para una reacción de oxidación, donde se mostrando posibles situaciones (de forma exagerada), fuente: (Khanna, 2002).	138
Figura 3.29.	Esquema del fundamento de la ley de Bragg, fuente: (Thornton & Rex, 2012).	139
Figura 3.30.	Difractómetro de rayos-X Siemens D500D, fuente:(SCIC, Servei Central d'Instrumentació Científica).	140
Figura 3.31.	Microscopio óptico Nikon.	140
Figura 3.32.	(a) Cortadora de precisión IsoMet de baja velocidad de la marca Buehler, (b) muestra cortada en dos mitades, (c) prensa Metaserv de Buehler y (d) molde cilíndrico de metacrilato con la muestra.	142
Figura 3.33.	Esquema de funcionamiento del MEB, fuente: (JEOL Ltd,Japan).....	143

Figura 3.34.	Microscopio electrónico de barrido LEO 440i. Leica-Zeiss. EDX:Oxford, INCA 250, fuente:(SCIC, Servei Central d'Instrumentació Científica).	144
Figura 3.35.	Microscopio electrónico de barrido JEOL 7001F EDX-WDX Oxford, INCA 350/ Wave 200, fuente:(SCIC, Servei Central d'Instrumentació Científica).	144
Figura 3.36	(a) Situación de la central de Biomasa de la Zona Franca de Barcelona y (b) detalle de su fachada principal, fuente: (Dalkia, Ecoenergíes Barcelona).	146
Figura 3.37.	(a) Caldera Acuotubular BGV-10700-CA 40 bar y equipos auxiliares, de Biochamm Brasil, (b) detalle de su diseño y (c) proceso de alimentación de la planta de biomasa, fuente: (Dalkia, Ecoenergíes Barcelona).	147
Figura 3.38.	Sistema de control de la caldera y sus sistemas auxiliares, fuente: (Dalkia, Ecoenergíes Barcelona).	148
Figura 3.39.	Sistema de control de las turbinas, el generador y sus sistemas auxiliares, fuente: (Dalkia, Ecoenergíes Barcelona).	148
Figura 3.40	Sonda de temperatura de la caldera de la planta de biomasa, fuente: (Dalkia, Ecoenergíes Barcelona).	150
Figura 3.41.	Proceso experimental (Fuente: elaboración propia).	151
Figura 3.42.	(a) Portamuestras acero F-1110 y (b) detalle de colocación de muestras en su interior.	152
Figura 3.43.	(a) Diseño de la Caldera Acuotubular BGV-10700-CA 40 bar y equipos auxiliares, de Biochamm Brasil, (b) vista de perfil y (c) boca de mantenimiento de la caldera donde se situó el portamuestras con los recubrimientos a ensayar, fuente: (Dalkia, Ecoenergíes Barcelona).	153
Figura 3.44.	Propuesta de flujos de entradas y salidas para evaluar la sostenibilidad de un proceso de proyección térmica con oxifuel. Fuente: (elaboración propia).	155
Figura 3.45.	Definición Indicadores desde las perspectivas principales. Fuente: (elaboración propia).	156

Capítulo 4

Figura 4.1.	Cinética de la oxidación a 900 °C de la muestra de acero F-1110.	163
Figura 4.2.	Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento NiCrAlY proyectado térmicamente sobre acero F-1110.	164
Figura 4.3	Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento NiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	166
Figura 4.4.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento NiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	168
Figura 4.5.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento NiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	169
Figura 4.6.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	170

Figura 4.7.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento NiCrAlY, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	171
Figura 4.8.	Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.....	172
Figura 4.9.	Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	173
Figura 4.10.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	175
Figura 4.11.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	179
Figura 4.12.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento de 60% NiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃ , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	180
Figura 4.13.	Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.....	181
Figura 4.14.	Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	182
Figura 4.15.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	184
Figura 4.16.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	185
Figura 4.17.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	186
Figura 4.18.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ , detalle de la ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	187
Figura 4.19.	Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.....	188
Figura 4.20.	Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	189
Figura 4.21.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	191
Figura 4.22.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , en la zona más externa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	191
Figura 4.23.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	192

Figura 4.24.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	194
Figura 4.25.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	195
Figura 4.26.	Mapping con detalle de la sección transversal en la zona de interfase del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	196
Figura 4.27.	Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.....	197
Figura 4.28.	Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	198
Figura 4.29.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	200
Figura 4.30.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , en la zona más externa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	201
Figura 4.31.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	202
Figura 4.32.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	203
Figura 4.33.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	204
Figura 4.34.	Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO ₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.....	205
Figura 4.35.	Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	206
Figura 4.36.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	208
Figura 4.37.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	209
Figura 4.38.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	210
Figura 4.39.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	211

Figura 4.40.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO ₂ , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	212
Figura 4.41.	Comparativa de la cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento NiCrAlY con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al ₂ O ₃ y ZrO ₂ dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110.	213
Figura 4.42.	Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento CoNiCrAlY proyectado térmicamente sobre acero F-1110.	215
Figura 4.43.	Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CoNiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	216
Figura 4.44.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento CoNiCrAlY, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	218
Figura 4.45.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento CoNiCrAlY, en la zona más externa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas. .	219
Figura 4.46.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento CoNiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	221
Figura 4.47.	Micrografía sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento CoNiCrAlY, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	222
Figura 4.48.	Micrografía sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento CoNiCrAlY, en la zona más externa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	223
Figura 4.49.	Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.	224
Figura 4.50.	Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	225
Figura 4.51.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃ , de la zona de interfase material base/sustrato, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	226
Figura 4.52.	Micrografía MEB de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	227
Figura 4.53.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal de la zona más exterior del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	228
Figura 4.54.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	229
Figura 4.55.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃ , en la zona de interfase, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	230

Figura 4.56.	Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.....	231
Figura 4.57.	Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	232
Figura 4.58.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	234
Figura 4.59.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ , detalle de la formación de ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	235
Figura 4.60.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	236
Figura 4.61.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	237
Figura 4.62.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	238
Figura 4.63.	Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.....	239
Figura 4.64.	Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	240
Figura 4.65.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	242
Figura 4.66.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	243
Figura 4.67.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	244
Figura 4.68.	Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.....	245
Figura 4.69.	Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	246
Figura 4.70.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal de la zona interna del más en contacto con el sustrato del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	248
Figura 4.71.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal de la zona entre el metal base y la capa más externa del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	249

Figura 4.72.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal de la zona más externa del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	250
Figura 4.73.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	251
Figura 4.74.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	252
Figura 4.75.	Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO ₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.....	253
Figura 4.76.	Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	254
Figura 4.77.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO ₂ , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	256
Figura 4.78.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO ₂ , en la zona más externa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	257
Figura 4.79.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	258
Figura 4.80.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO ₂ , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	259
Figura 4.81.	Comparativa de la cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento CoNiCrAlY con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al ₂ O ₃ y ZrO ₂ dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110.	260
Figura 4.82.	Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento CoNiCrAlYTaN proyectado térmicamente sobre acero F-1110.	262
Figura 4.83.	Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento CoNiCrAlYTaN, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	263
Figura 4.84.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento CoNiCrAlYTaN, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	265
Figura 4.85.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento CoNiCrAlYTaN, en la zona más externa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas...	266
Figura 4.86.	Micrografía d sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento CoNiCrAlYTaN, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	267
Figura 4.87.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento CoNiCrAlYTaN, en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	268

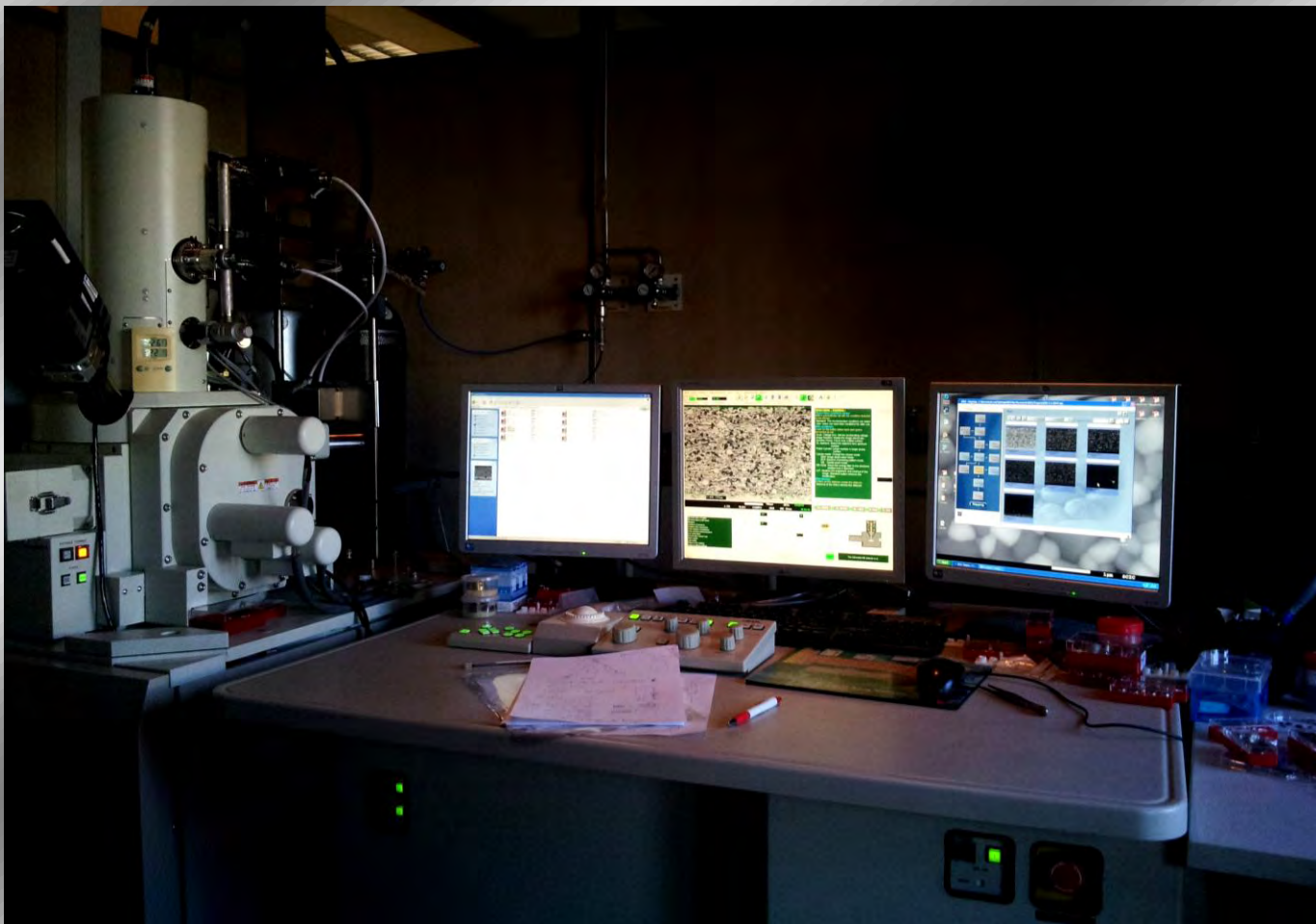
Figura 4.88.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento CoNiCrAlYTa, en la zona más externa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	269
Figura 4.89.	Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% Al ₂ O ₃ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.	270
Figura 4.90.	Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% Al ₂ O ₃ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	271
Figura 4.91.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% Al ₂ O ₃ , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	273
Figura 4.92.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% Al ₂ O ₃ , en la zona más externa, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	274
Figura 4.93.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% Al ₂ O ₃ , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	275
Figura 4.94.	Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.	276
Figura 4.95.	Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	277
Figura 4.96.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	279
Figura 4.97.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	280
Figura 4.98.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ .	281
Figura 4.99.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ .	281
Figura 4.100.	Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ , en la zona de interfase, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	282
Figura 4.101.	Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.	283
Figura 4.102.	Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	284
Figura 4.103.	Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	286

Figura 4.104. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	287
Figura 4.105. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	288
Figura 4.106. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , en la zona de interfase, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	289
Figura 4.107. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.	290
Figura 4.108. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	291
Figura 4.109. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	293
Figura 4.110. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	294
Figura 4.111. Cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% ZrO ₂ proyectado térmicamente sobre acero F-1110.	295
Figura 4.112. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	296
Figura 4.113. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% ZrO ₂ , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas	298
Figura 4.114. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	399
Figura 4.115. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación.	300
Figura 4.116. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% ZrO ₂ , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	301
Figura 4.117. Comparativa de la cinética de la oxidación a 900 °C durante 50 horas del recubrimiento CoNiCrAlYTa con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al ₂ O ₃ y ZrO ₂ dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110.	302
Figura 4.118. Estado (a) del portamuestras y (b) de las muestras, después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.	306
Figura 4.119. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃ , después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.	308

Figura 4.120. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃ , después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.	309
Figura 4.121. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃ , después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.	310
Figura 4.122. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃ , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.	311
Figura 4.123. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal de la zona interna del más en contacto con el sustrato del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.	313
Figura 4.124. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal de la zona entre el metal base y la capa más externa del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.	314
Figura 4.125. Micrografía MEB con análisis EDX de la sección transversal de la zona más externa del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.	315
Figura 4.126. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.	316
Figura 4.127. Micrografía de la sección transversal y mapas de rayos X de los elementos del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , en la zona de interfase sustrato/recubrimiento, después del ensayo de corrosión en la planta de biomasa.	317
Figura 4.128. Indicadores para el Proceso de Proyección Térmica. Perspectiva de Materiales. Fuente: (elaboración propia).....	319
Figura 4.129. Indicadores para el Proceso de Proyección Térmica. Perspectiva de Producto. Fuente: (elaboración propia).....	320
Figura 4.130. Indicadores para el Proceso de Proyección Térmica. Perspectiva de Proceso-recursos. Fuente: (elaboración propia)	322
Figura 4.131. Indicadores para el Proceso de Proyección Térmica. Perspectiva de Proceso-Salidas. Fuente: (elaboración propia)	324

Desarrollo y optimización de recubrimientos de aleación MCrAlY con dispersión de cargas cerámicas obtenidos por proyección térmica sostenible para aplicaciones de resistencia a oxidación a altas temperaturas.

ÍNDICE DE TABLAS



Indice de Tablas

Capítulo 2

Tabla 2.1.	Óxidos formados por elementos puros y sus propiedades.	30
Tabla 2.2.	Principales materiales compuestos, sus propiedades y sus aplicaciones, fuente: (Zhou, 1986)	48
Tabla 2.3.	Principales procesos de recubrimiento y características, fuente: (Metco, 2012)	53
Tabla 2.4.	Características de las técnicas de proyección térmica, fuente: (Cervera González, 2011) ..	70
Tabla 2.5.	Relación de energía necesaria y la velocidad de las partículas según proceso de proyección térmica, fuente: (Vander Voort et al., 2004).....	70
Tabla 2.6.	Comparativa entre los diferentes procesos de proyección térmica, donde (a) va desde 1 (bajo) hasta 10 (alto), fuente: (Thorpe, 1993).....	71
Tabla 2.7.	Clases de materiales más utilizados como recubrimientos en proyección térmica, fuente: (Metco, 2012).	85
Tabla 2.8.	Procesos de proyección térmica usados en varios sectores industriales, fuente: (Davis & Associates, 2004).	87
Tabla 2.9	Recubrimientos aplicados a través de la proyección térmica usados en varios sectores industriales, fuente: (Davis & Associates, 2004).	87
Tabla 2.10	Propiedades de recubrimientos de proyección térmica según aplicaciones industriales, fuente: (Davis & Associates, 2004).....	88
Tabla 2.11.	Procesos Industriales con proyección térmica, fuente: (Metco, 2012).	90
Tabla 2.12.	Propuesta de Sostenibilidad de la Federación Británica de Recubrimientos (fuente: British Coatings Federation).	110

Capítulo 3

Tabla 3.1.	Composición media en peso del acero F-1110, fuente: (Fernández-carrasquilla, 2008).....	115
Tabla 3.2.	Propiedades generales del acero AISI 1110, fuente: (Tortosa et al., 2011).	115
Tabla 3.3.	La equivalencia entre normas del acero AISI 1110, fuente: (Tortosa et al., 2011).	115

Tabla 3.4.	Composición del recubrimiento NiCrAlY (Ni-343) de Praxair, fuente: [(Praxair, 2014) y (Cervera González, 2011)].....	116
Tabla 3.5.	Composición del recubrimiento CoNiCrAlY (Co-159) de Praxair, fuente: (Praxair, 2014). .	117
Tabla 3.6.	Composición del recubrimiento CoNiCrAlYTaNi (fuente: Sulzer).	117
Tabla 3.7.	Propiedades generales de la α - Al_2O_3 . fuente: (Ferro-Ceramic Grinding Inc).	118
Tabla 3.8.	Composición del ZrO_2 (ZRO-195-2) de Praxair, fuente:(Praxair, 2014).	119
Tabla 3.9.	Propiedades del ZrO_2 , fuente: (Ferro-Ceramic Grinding Inc).	119
Tabla 3.10.	Parámetros utilizados en el proceso de granallado, fuente (AYMSA).	123
Tabla 3.11.	Parámetros de proyección térmica oxyfuel.	127
Tabla 3.12.	Variables del proceso de análisis termogravimétrico.	137
Tabla 3.13.	Variables a controlar de la cortadora de precisión IsoMet de baja velocidad de la marca Buehler en el proceso de corte de la muestra.	141
Tabla 3.14.	Análisis de las cenizas de la caldera de la planta de biomasa, fuente: (Dalkia, Ecoenergies Barcelona).	149
Tabla 3.15.	Composición de los recubrimientos proyectados térmicamente sobre muestras de acero F-1110 que fueron ensayados en la caldera de la planta de biomasa.	150
Tabla 3.16.	Indicadores de sostenibilidad para la fase de Diseño. Fuente: (elaboración propia).	158
Tabla 3.17.	Indicadores de sostenibilidad para la fase de Fabricación. Fuente: (elaboración propia)...	158
Tabla 3.18.	Indicadores de sostenibilidad para la fase de Uso. Fuente: (elaboración propia).	159
Tabla 3.16.	Indicadores de sostenibilidad para la fase de Renovación. Fuente: (elaboración propia). .	160

Capítulo 4

Tabla 4.1.	Valores de la constante oxidación parabólica (K_p) y de la constante oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo oxidación a alta temperatura del recubrimiento NiCrAlY.....	165
Tabla 4.2.	Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento NiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	167
Tabla 4.3.	Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3	173
Tabla 4.4.	Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% Al_2O_3 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	174
Tabla 4.5.	Valor de la constante de oxidación parabólica (K_p) y de la constante de oxidación lineal (K_l) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2	181
Tabla 4.6.	Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% NiCrAlY + 30% Al_2O_3 + 10% ZrO_2 , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	182

Tabla 4.7.	Valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂	188
Tabla 4.8.	Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% NiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	190
Tabla 4.9.	Valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂	197
Tabla 4.10.	Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% NiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	198
Tabla 4.11.	Valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO ₂	206
Tabla 4.12.	Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% NiCrAlY + 40% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	207
Tabla 4.13.	Comparativa del valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento NiCrAlY con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al ₂ O ₃ y ZrO ₂ dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110.	214
Tabla 4.14.	Comparativa de las fases cristalinas formadas en la superficie recubrimiento NiCrAlY con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al ₂ O ₃ y ZrO ₂ dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110.	214
Tabla 4.15.	Valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento CoNiCrAlY.	216
Tabla 4.16.	Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento CoNiCrAlY, después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	217
Tabla 4.17.	Valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃	225
Tabla 4.18.	Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% Al ₂ O ₃ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	226
Tabla 4.19.	Valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂	232
Tabla 4.20.	Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	233
Tabla 4.21.	Valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂	240
Tabla 4.22.	Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	241

Tabla 4.23. Valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ .	246
Tabla 4.24. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	247
Tabla 4.25. Valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO ₂ .	254
Tabla 4.26. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlY + 40% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	255
Tabla 4.27. Comparativa del valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) del recubrimiento CoNiCrAlY con correspondientes modificaciones.	261
Tabla 4.28. Comparativa de las fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento CoNiCrAlY con sus correspondientes modificaciones.	261
Tabla 4.29. Valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento CoNiCrAlYT _a .	263
Tabla 4.30. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento CoNiCrAlYT _a , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	264
Tabla 4.31. Valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT _a + 40% Al ₂ O ₃ .	271
Tabla 4.32. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT _a + 40% Al ₂ O ₃ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	272
Tabla 4.33. Valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT _a + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ .	277
Tabla 4.34. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT _a + 30% Al ₂ O ₃ + 10% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	278
Tabla 4.35. Valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT _a + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ .	284
Tabla 4.36. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT _a + 20% Al ₂ O ₃ + 20% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	285
Tabla 4.37. Valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT _a + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ .	291
Tabla 4.38. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT _a + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.	292
Tabla 4.39. Valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento 60% CoNiCrAlYT _a + 40% ZrO ₂ .	296

Tabla 4.40. Fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento 60% CoNiCrAlYTa + 40% ZrO ₂ , después del ensayo de oxidación a 900 °C durante 50 horas.....	297
Tabla 4.41. Comparativa del valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidas a partir del ensayo de oxidación a alta temperatura del recubrimiento CoNiCrAlYTa con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al ₂ O ₃ y ZrO ₂ dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110.....	303
Tabla 4.42. Comparativa de las fases cristalinas formadas en la superficie del recubrimiento CoNiCrAlYTa con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al ₂ O ₃ y ZrO ₂ dispersas en su matriz, proyectados térmicamente sobre acero F-1110.....	303
Tabla 4.43. Comparativa, ordenada de menor a mayor, del valor de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) de los correspondientes recubrimientos base NiCrAlY, CoNiCrAlY y CoNiCrAlYTa, con sus correspondientes modificaciones mediante la adición en diferentes proporciones de Al ₂ O ₃ y ZrO ₂ dispersas en su matriz.....	304
Tabla 4.44. Comparativa de todos los valores, ordenados de menor a mayor, de la constante de oxidación parabólica (Kp) y de la constante de oxidación lineal (KI) obtenidos en los ensayos de esta tesis doctoral.....	305
Tabla 4.45. Valores de ganancia en masa (ΔW) del acero F-1110 y de los recubrimientos 60% NiCrAlY + 40% ZrO ₂ y 60% CoNiCrAlY + 10% Al ₂ O ₃ + 30% ZrO ₂ , después de ensayo a corrosión en la planta de biomasa.....	306
Tabla 4.46. Materiales. Indicadores de sostenibilidad para la fase de Diseño. Fuente: (elaboración propia).	321
Tabla 4.46. Indicadores de Materiales para la fase de Diseño. Fuente: (elaboración propia).	319
Tabla 4.47. Indicadores de Materiales para la fase de Fabricación. Fuente: (elaboración propia).	320
Tabla 4.48. Indicadores de pieza para la fase de Diseño. Fuente: (elaboración propia).	321
Tabla 4.49. Indicadores de pieza para la fase de Fabricación. Fuente: (elaboración propia).	321
Tabla 4.50. Indicadores de Proceso para la fase de Diseño. Fuente: (elaboración propia).	322
Tabla 4.51. Indicadores de Proceso para la fase de Fabricación. Coste. Fuente: (elaboración propia).	323
Tabla 4.52. Indicadores de Proceso para la fase de Fabricación. Logística. Fuente: (elaboración propia).	323
Tabla 4.53. Indicadores de Proceso para la fase de Fabricación. Consumo. Fuente: (elaboración propia).	324
Tabla 4.54. Indicadores de Proceso para la fase de Fabricación. Emisiones y Resultado final. Fuente: (elaboración propia).	325

